

**UNIVERSIDAD CARLOS III DE MADRID
ESCUELA POLITÉCNICA SUPERIOR**



**DEPARTAMENTO DE CIENCIA E INGENIERÍA DE
MATERIALES E INGENIERÍA QUÍMICA**

INGENIERÍA INDUSTRIAL

PROYECTO FIN DE CARRERA

**RECUBRIMIENTOS DE BORO DEPOSITADOS
POR “PACK CEMENTATION” SOBRE
SUBSTRATOS DE ALEACIÓN DE TI
PULVIMETALÚRGICOS Y LAMINADOS**

Autor: ANTONIO CAMACHO GARCÍA

Tutora: SOPHIA ALEXANDRA TSIPAS

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, deseo mostrar mi agradecimiento al departamento de Materiales por haberme brindado la posibilidad de realizar el proyecto fin de carrera.

Mención especial para mi tutora, Sofía Tsipas, que me ha guiado y enseñado tanto durante estos últimos meses. Echaré de menos las subidas y bajadas de escaleras y sesiones delante del SEM.

Gracias también a María, sus consejos me sacaron de algún apuro.

No puedo olvidarme de los amigos de la carrera: Kike, Antonio, Mari Cruz, Elena, Álvaro, Pablo, Dani, Paco, etc. Conseguísteis que la universidad fuera para mí más que un lugar para aprender, un lugar dónde me gustaba estar. Volviendo la vista atrás parece mentira que esto acabe.

Crespo y Lalo, siempre habéis estado ahí y lo seguís estando. Antonio, Gallego y Nano, tampoco os quedáis atrás.

Gracias a mi familia por todo. Habéis sido el pilar donde me he apoyado todos estos años. Gracias por estar a mi lado en los momentos buenos y no tan buenos. A mis padres, que aunque estuviéseis un poco lejos os tenía a mi lado, y a Diana, que has sido la mejor compañera, amiga y hermana que se podría tener. Os dedico este proyecto.

ÍNDICE

ÍNDICE.....	3
ÍNDICE DE TABLAS	6
ÍNDICE DE FIGURAS	7
OBJETIVOS	9
RESUMEN	10
ABSTRACT	11

CAPÍTULO I: TI Y ALEACIONES DE TITANIO

12

1.1 INTRODUCCIÓN.....	13
1.2 ALEACIONES DE TITANIO.....	14
1.3 CLASIFICACIÓN DE LAS ALEACIONES DE TITANIO.....	15
1.4 PROPIEDADES DE LAS ALEACIONES DE TITANIO.....	16
1.4.1 APLICACIONES.....	17
1.5 ALEACIÓN TI- 6AL- 4V.....	19
1.6 METALURGIA DE POLVOS.....	21
1.6.1 FABRICACIÓN DE POLVO.....	23
1.6.2 MEZCLADO DE POLVO.....	24
1.6.3 COMPACTACIÓN.....	24
1.6.4 SINTERIZACIÓN.....	25
1.6.5 OPERACIONES DE ACABADO.....	26
1.7 OBTENCIÓN DE TITANIO Y ALEACIONES.....	26
1.7.1 POR VÍA PULVIMETALÚRGICA.....	26
1.7.2 POR MOLDEO.....	29

CAPÍTULO II: TÉCNICAS DE RECUBRIMIENTO

30

2.1 INTRODUCCIÓN.....	31
2.2 TÉCNICAS UTILIZADAS PARA RECUBRIR.....	31
2.2.1 SPRAY COATINGS.....	32
2.2.2 PHYSICAL VAPOR DEPOSITON.....	32
2.2.3 RECUBRIMIENTOS POR DIFUSIÓN.....	33
2.2.4 BORONIZADO.....	33

2.3 RECUBRIMIENTO POR <i>PACK CEMENTATION</i>	36
2.4 RECUBRIMIENTO DE ALEACIONES DE TITANIO.	39
2.4.1 TRABAJOS PREVIOS DE RECUBRIMIENTO SOBRE ALEACIONES DE TITANIO.	42
 CAPÍTULO III: DESARROLLO EXPERIMENTAL	46
3.1 MATERIALES UTILIZADOS.	47
3.1.1 PREPARACIÓN DEL SUBSTRATO DE Ti-6Al-4V PULVIMETALÚRGICO.	47
3.1.2 DESBASTE DE LAS PROBETAS.	48
3.2 REVESTIMIENTO DE LOS SUBSTRATOS.	48
3.2.1 PREPARACIÓN DE MEZCLAS PARA EL REVESTIMIENTO.	48
3.2.2 REVESTIMIENTO DE LAS PROBETAS.	49
3.3 CÁLCULOS DE THERMO-CALC.	50
3.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.	50
3.4.1 DENSIDAD Y POROSIDAD.	50
3.4.2 ENSAYO DE RUGOSIDAD.	53
3.4.3 ANÁLISIS DE LA VARIANZA O ANOVA.	53
3.4.4 DIFRACCIÓN DE RAYOS X.	54
3.4.5 PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS PARA SU CARACTERIZACIÓN.	54
3.4.6 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB).	55
 CAPÍTULO IV: RESULTADOS	56
4.1 CARACTERIZACIÓN DE LA SUPERFICIE A RECUBRIR.	57
4.1.1 RUGOSIDAD.	57
4.1.2 DENSIDAD Y POROSIDAD.	61
4.1.2.1 POROSIDAD CERRADA.	62
4.1.2.2 POROSIDAD ABIERTA.	63
4.1.2.3 POROSIDAD TOTAL.	63
4.1.2.4 COMPARATIVA DE POROSIDADES.	65
4.2 ESTUDIO TERMODINÁMICO DEL PROCESO DE DIFUSIÓN USANDO THERMO-CALC.	67

4.2.1 GASES PRECURSORES EN PRESENCIA DE BORO.....	68
4.2.2 FASES ESTABLES DEL RECUBRIMIENTO FORMADO.....	70
4.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES REVESTIDOS.....	72
4.3.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS-X.....	72
4.3.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO.....	73
 CAPÍTULO V: COMENTARIO DE RESULTADOS Y	
CONCLUSIONES	86
5.1 INFLUENCIA DE LA RUGOSIDAD Y POROSIDAD EN LOS RECUBRIMIENTOS.....	87
5.2 CARACTERIZACIÓN DEL RECUBRIMIENTO.....	88
 CAPÍTULO VI: FUTURAS LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN.....	92
CAPÍTULO VII: ANEXO: DIFRACTOGRAMAS	94
CAPÍTULO VIII: REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	105

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1 Propiedades de las aleaciones de titanio α , β y α/β	16
Tabla 1.2 Aleaciones de titanio más utilizadas en aviación	18
Tabla 1.3 Propiedades de mecánicas de la aleación de titanio Ti-6Al-4V	19
Tabla 2.1 Técnicas de recubrimiento sobre aleaciones de titanio y TiAl	40
Tabla 4.1 Tabla Anova para Rz según desbaste.	58
Tabla 4.2 Tabla Anova para Ra según desbaste	59
Tabla 4.3 Tabla Anova para porosidad cerrada según desbaste.	62
Tabla 4.4 Tabla Anova para porosidad total según desbaste.	64
Tabla 4.5 Contraste de rangos múltiples entre medias de porosidad total.	65
Tabla 4.6 (a) Resumen de la simulación 20% wt B ₄ C y 3% wt NH ₄ Cl. (b) Resumen de la simulación 20% wt B y 3% wt NH ₄ Cl	72
Tabla 4.7 Compuestos identificados en la superficie de las probetas por medio de Difracción por Rayos-X.....	73
Tabla 4.8 EDS 20% wt B ₄ C, desbaste 180.....	75
Tabla 4.9 EDS 20% wt B ₄ C, desbaste 320.....	75
Tabla 4.10 EDS 20% wt B ₄ C, desbaste 600.....	76
Tabla 4.11 EDS 20% wt B ₄ C, desbaste 1200.....	78
Tabla 4.12 EDS 20% wt B ₄ C, laminada	79
Tabla 4.13 EDS 20% wt B, desbaste 180	79
Tabla 4.14 EDS 20% wt B, desbaste 320	81
Tabla 4.15 EDS 20% wt B, desbaste 600	81
Tabla 4.16 EDS 20% wt B, desbaste 1200	83
Tabla 4.17 EDS 20% wt B, laminada	84
Tablas 5.1 Resumen Thermo- Calc, DRX y SEM.....	91

ÍNDICE DE FIGURAS

CAPÍTULO I

Figura 1.1 Dureza específica de materiales vs temperatura.....	14
Figura 1.2 Influencia aleantes en diagramas de fase de las aleaciones de titanio ..	15
Figura 1.3 Componentes de titanio en automóviles.....	18
Figura 1.4 Pasos generales en pulvimetalurgia	23
Figura 1.5 Etapas de compactación uniaxial	25

CAPÍTULO II

Figura 2.1 Técnicas comunes de recubrimiento	31
Figura 2.2 Efecto del boronizado en la resistencia al desgaste. (a) Acero C45 durante 3h a 900°C. (b) Titanio a 1000°C durante 24 horas	34
Figura 2.3 Difusión de átomos del componente A (substrato) y de B y formación de capa en la interfase por reacción química entre átomos, AB.....	37
Figura 2.4 Salto abrupto de composición en la interfase A_pB_q	37
Figura 2.5 Oxidación de aleaciones frente comportamiento: (a) isotérmico; b) cíclico.....	41

CAPÍTULO III

Figura 3. 1 Geometría y dimensiones de las probetas.....	47
--	----

CAPÍTULO IV

Figura 4.1 Gráfico de medias Rz vs desbaste.....	58
Figura 4.2 Gráfico de medias Ra vs desbaste.....	59
Figura 4.3 Superficie de Ti-6Al-4V PM: (a) Desbaste 180. (b) Desbaste 320.....	60
Figura 4.4 Superficie de Ti-6Al-4V PM: (a) Desbaste 600. (b) Desbaste 1200.....	60
Figura 4.5 Superficie de Ti-6Al-4V laminado.....	60
Figura 4.6 Tipos de porosidad.....	61
Figura 4.7 Gráfico de medias de porosidad cerrada vs desbaste.	62
Figura 4.8 Porosidad abierta vs desbaste.	63
Figura 4.9 Gráfico de medias de porosidad total vs desbaste.....	64
Figura 4.10 Gráfico de medias de porosidad cerrada y total para cada tipo de desbaste.....	65
Figura 4.11 Representación de porosidad abierta no recubierta por completo en el proceso de lacado.	66
Figura 4.12 Porosidad abierta vs total.....	67
Figura 4.13 (a) Interacción del activador con los metales donantes de boro. (b) Formación de precursores del proceso recubrimiento por difusión..	69
Figura 4.14 Simulación : fracción de gases termodinámicamente estables por acción de NH_4Cl sobre: (a) B_4C . (b) B amorfo.....	70
Figura 4.15 Simulación: fracción en peso de fases termodinámicamente estables para mezclas: (a) 20% wt B_4C y 3% wt NH_4Cl . (b) 20% wt B y 3% wt NH_4Cl	71

Figura 4.16 SEM: 3% wt NH_4Cl y 20% wt B_4C , desbaste: (a) 180. (b) 320.....	74
Figura 4.17 SEM: 3% wt NH_4Cl y 20% wt B_4C , desbaste: (a) 600. (b) 1200.....	77
Figura 4.18 SEM: (a) 3% wt NH_4Cl y 20% wt B_4C laminado. (b) 3% wt NH_4Cl y 20% wt B, desbaste 180.	78
Figura 4.19 SEM: 3% wt NH_4Cl y 20% wt B , desbaste: (a) 320. (b) 600.....	80
Figura 4.20 Análisis en línea % at para 3% wt NH_4Cl , 20% wt B y desbaste 60082	
Figura 4.21 SEM: (a) 3% wt NH_4Cl y 20% wt B , desbaste 1200. (b) 3% wt NH_4Cl y 20% wt B, laminado.	83
Figura 4.22 Análisis en línea de % at para 3% wt NH_4Cl , 20% wt B, laminado.	85

CAPÍTULO V

Figura 5.1 Esquema del recubrimiento constituido sobre el substrato Ti-6Al-4V a partir de: (a) 3% wt NH_4Cl , 20% wt B_4C . (b) 3% wt NH_4Cl , 20% wt B.....	90
--	----

CAPÍTULO VII

Figura 7.1 DRX Ti-6Al-4V PM, 3% wt NH_4Cl , 20% wt B_4C , desbaste 180.....	95
Figura 7.2 DRX Ti-6Al-4V PM, 3% wt NH_4Cl , 20% wt B_4C , desbaste 320.....	96
Figura 7.3 DRX Ti-6Al-4V PM, 3% wt NH_4Cl , 20% wt B_4C , desbaste 600.....	97
Figura 7.4 DRX Ti-6Al-4V PM, 3% wt NH_4Cl , 20% wt B_4C , desbaste 180.....	98
Figura 7.5 DRX Ti-6Al-4V laminado, 3% wt NH_4Cl , 20% wt B_4C	99
Figura 7.6 DRX Ti-6Al-4V PM, 3% wt NH_4Cl , 20% wt B, desbaste 180	100
Figura 7.7 DRX Ti-6Al-4V PM, 3% wt NH_4Cl , 20% wt B, desbaste 320	101
Figura 7. 8 DRX Ti-6Al-4V PM, 3% wt NH_4Cl , 20% wt B, desbaste 600	102
Figura 7. 9 DRX Ti-6Al-4V PM, 3% wt NH_4Cl , 20% wt B, desbaste 1200	103
Figura 7. 10 DRX Ti-6Al-4V laminado, 3% wt NH_4Cl , 20% wt B.	104

OBJETIVOS.

Estudiar la formación de recubrimiento de boro sobre la aleación de Ti-6Al-4V pulvimetalúrgica y laminada, a través del proceso de recubrimiento difusivo denominado *pack cementation*.

Se pretende comprobar la influencia de la rugosidad y porosidad del sustrato en la adherencia y características del recubrimiento depositado, así como del metal donador de boro (B_4C o B amorfo), en la formación del recubrimiento.

RESUMEN.

En el presente proyecto se ha estudiado la deposición de recubrimiento de boro sobre la aleación Ti-6Al-4V pulvimetalúrgica y laminada.

Las muestras laminadas fueron proporcionadas por el Departamento de Materiales, mientras que las probetas pulvimetalúrgicas se fabricaron en el laboratorio a una temperatura de sinterización de 1200 °C.

Se aplicó distinto grado de acabado superficial a las probetas Ti-6Al-4V (salvo las laminadas), con el objetivo de determinar la porosidad y rugosidad de las mismas. A continuación se procedió al recubrimiento de las muestras de titanio utilizando dos tipos de mezclas en presencia de boro. La primera constituida por 3% de NH_4Cl , 20% de B_4C y 77% de Al_2O_3 en peso y la segunda constituida por 3% de NH_4Cl , 20% de B y 77% de Al_2O_3 en peso.

Se realizaron simulaciones termodinámicas a través del programa *Thermo-calc* que permitieron dar una primera idea de los gases precursores y las fases estables constituidas en el recubrimiento formado. Para la caracterización de los materiales revestidos se hizo uso de Difracción de Rayos-X (DRX) y Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).

Los resultados mostraron relación entre la adherencia del recubrimiento constituido y el nivel de rugosidad del sustrato. Así mismo, se comprobó la presencia de recubrimientos multicapa en presencia de boro sobre los sustratos de Ti-6Al-4V, con diferencias respecto al metal donador de boro utilizado (B_4C o boro amorfo).

ABSTRACT.

In this present project it has studied the boron coating deposition on powder metallurgy and laminated Ti-6Al-4V alloy.

Laminated samples were provided by Materials Department, while powder metallurgy test specimens were made in the laboratory at sintering temperature of 1200° C.

It was applied different level of surface finishing on Ti-6Al-4V samples (except laminated), with the objective of obtaining the porosity and roughness of them. Next, it was proceed to coat the titanium samples using two kinds of mixtures in presence with boron. The first was constituted by 3% NH₄Cl, 20% B₄C and 77% Al₂O₃ in weight and the second by 3% NH₄Cl, 20% B y 77% Al₂O₃ in weight.

It was realized thermodynamic simulations by *Thermo-calc* program which allowed giving a first idea about precursors gases and stable phases constituted in the coating. For the characterization of the materials coated it was used X Ray Diffraction (XRD) and Scanning electron Microscopy (SEM).

The results showed a relationship between the coating adhesion built and the level of substrate roughness. In addition, it was verified the presence of multilayer coating with boron on Ti-6Al-4V substrates, with differences between the boron metal donor used (B₄C or amorphous boron).

CAPÍTULO I: **TI Y ALEACIONES DE TI**

1.1 INTRODUCCIÓN.

El titanio y sus aleaciones son considerados hoy en día como uno de los elementos más importantes en la industria. Es el noveno elemento más abundante en la corteza terrestre, si bien no se encuentra en una concentración suficiente que permita una extracción económicamente viable [1]. Los minerales que muestran una mayor concentración de titanio son el rutilo (TiO_2) y la ilmenita (FeTiO_3) [2].

Fue descubierto en Inglaterra por William Gregor en 1791, pero no sería hasta 1795 cuando recibió su nombre por parte de Klaproth en honor a los primeros hijos mitológicos de la Tierra, los Titanes. Cien años después, Albert Hunter del Instituto Politécnico de Troy, N.Y. fue capaz de aislar el tetracloruro de titanio (TiCl_4) con sodio.

Pero es Wilhelm Justin Kroll (Lussemburgo), a quién se considera padre de la industria del titanio [3]. En 1932 fue capaz de producir grandes cantidades de titanio, combinando calcio con TiCl_4 . Al comienzo de la Segunda Guerra Mundial emigró a Estados Unidos y demostró que se podía obtener de manera rentable titanio a partir de la reducción del TiCl_4 , cambiando el agente reductor de calcio por magnesio. Hoy en día, el denominado como proceso *Kroll*, sigue siendo el método más utilizado para la obtención de titanio.

Después de la Segunda Guerra Mundial, las aleaciones de Ti se empezaron a utilizar en motores de aviación. Aunque las industrias aeronáutica y aeroespacial siguen siendo las mayores consumidoras de titanio y sus aleaciones, otras como la arquitectura, medicina, generación eléctrica, transportes marítimo y terrestre, etc., cada vez demandan más este tipo de materiales.

Químicamente hablando, el Titanio pertenece a los elementos de transición del grupo IV de la tabla periódica. Es considerado como un metal no ferroso y ligero. Su número atómico es el 22 y su masa atómica de 47.9 u [4]. Como su banda electrónica está incompleta, permite formar soluciones sólidas con la mayor parte de los elementos sustitucionales que poseen un factor de tamaño de $\pm 20 \%$.

El titanio tiene una elevada temperatura de fusión (1668 °C). Posee una estructura hexagonal compacta (fase “ α ”) hasta 882.5 °C, por encima de esta temperatura experimenta una transformación alotrópica hacia una estructura cúbica centrada en el cuerpo (fase “ β ”), permaneciendo estable hasta el punto de fusión. La transformación anterior también permite la existencia conjunta de las dos fases, α y β [3].

Por otro lado, es necesario decir que rara vez se encuentra titanio en altas concentraciones y nunca en estado puro. Debido a esto, el procesado del material resulta caro. Incluso hoy en día, no existe procesado en continuo.

1.2 ALEACIONES DE TITANIO.

Las aleaciones de titanio destacan principalmente por dos características: elevada dureza específica y elevada resistencia a la corrosión [4]. Esto explica su aplicación preferente en el sector aeroespacial, industria química, implantes médicos y deporte.

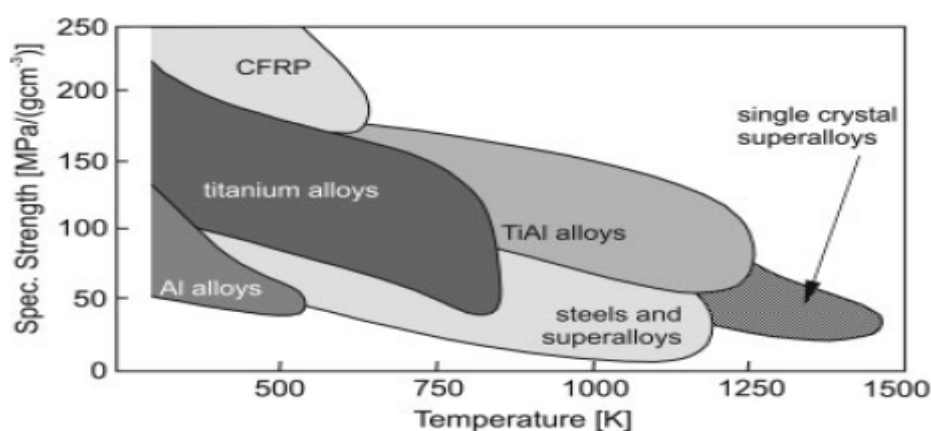


Figura 1.1 Dureza específica frente a temperatura de materiales estructurales comparados con aleaciones de titanio y aluminio [2].

Como se puede observar en la figura 1.1, sólo a temperaturas inferiores a 300°C, plásticos reforzados con fibra de carbono poseen mejores valores de dureza específica que las aleaciones de titanio. A 750 K, la dureza específica de las aleaciones de titanio resulta muy atractiva. No obstante, ha de detenerse en cuenta que la temperatura máxima de aplicación viene limitada por el comportamiento frente a oxidación.

1.3 CLASIFICACIÓN DE LAS ALEACIONES DE TITANIO.

Una clasificación habitual de las aleaciones de titanio consiste en distinguir tres grupos: aleaciones α , β y α/β [3].

Los elementos aleantes del titanio se pueden clasificar como, estabilizadores de la fase α , de la fase β , o neutros.

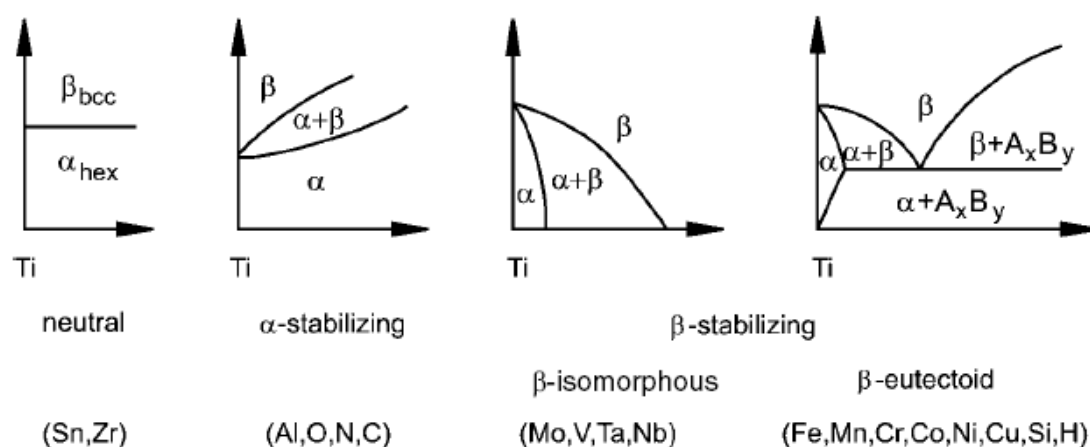


Figura 1.2 Influencia de aleantes en los diagramas de fase de las aleaciones de titanio [3].

En la figura anterior, se pueden observar distintos diagramas de fases de aleaciones de titanio para distintos tipos de aleantes.

Los elementos estabilizadores de α (Al, O, N, C), extienden el campo de la fase α hasta altas temperaturas, mientras que los estabilizadores de la fase β (Mo, V, Ta, Nb, Fe, Mn, Cr, Co, Ni, Cu, Si, H) llevan la fase β hacia bajas temperaturas. Los elementos Sr y Zr se consideran como neutros [5].

Entre los estabilizadores de ' α ', el aluminio es de lejos el más importante aleante del titanio; elementos intersticiales como el oxígeno, nitrógeno y carbono se consideran dentro de este grupo.

A medida que se extiende la fase α a altas temperaturas, aumenta la transición α/β .

Los elementos que reducen la transición α/β y estabilizan la fase β se pueden subdividir en dos grupos: los β -isomorfos (Mo, V, Ta y Nb) y los β -eutécticos (Fe, Mn, Cr, Co, Ni, Cu, Si, H).

1.4 PROPIEDADES DE LAS ALEACIONES DE TITANIO.

Las propiedades de las aleaciones de titanio están principalmente determinadas por las propiedades de las fases α y β , la fracción en volumen y el ordenamiento de las mismas. La fase α posee mayor densidad de empaquetamiento y tiene una estructura cristalina anisotrópica.

	α	$\alpha + \beta$	β
Density	+	+	–
Strength	–	+	++
Ductility	–/+	+	+/-
Fracture toughness	+	–/+	+/-
Creep strength	+	+/-	–
Corrosion behavior	++	+	+/-
Oxidation behavior	++	+/-	–
Weldability	+	+/-	–
Cold formability	– –	–	–/+

Tabla 1.1 Propiedades de las aleaciones de titanio α , β y α/β [3].

En la tabla 1.1 se pueden observar las principales diferencias entre las aleaciones α , β y α/β .

El principal elemento estabilizador de la fase α , el aluminio, posee aproximadamente la mitad del peso específico del titanio, por lo que las aleaciones α tienen menor densidad que las aleaciones β , más aún si estas últimas se alean con elementos pesados como el molibdeno o el vanadio [3].

Además, las aleaciones α sólo muestran una dureza moderada, mientras que las α/β pueden endurecerse hasta niveles muy elevados [4].

El excelente comportamiento de las aleaciones de titanio frente a la corrosión, procede de la elevada afinidad del titanio hacia el oxígeno que produce incluso a temperatura ambiente, una fina capa protectora de óxido encima del metal (TiO_2). Las aleaciones α son las que mejor resistencia a corrosión poseen.

El comportamiento a oxidación limita la temperatura máxima de utilización de las aleaciones de titanio. Las aleaciones α son menos susceptibles a oxidarse.

Por otro lado, las aleaciones de titanio en general, poseen baja resistencia al desgaste. La elevada afinidad del titanio por el oxígeno puede producir la transferencia de oxígeno hacia materiales no metálicos produciendo desgaste de tipo adhesivo. Además, la estructura hexagonal compacta (hcp) de estas aleaciones les confiere un elevado coeficiente de desgaste.

Por último, la formabilidad de las aleaciones α y α/β debe realizarse a alta temperatura. La deformación de estas aleaciones a temperatura ambiente es difícil y es necesario aumentar la temperatura para poder formarlos y procesarlos.

1.4.1 APLICACIONES.

Actualmente, la escasez de recursos energéticos y el crecimiento del consumo, lleva a la industria del transporte a intentar reducir el consumo energético por pasajero, sin limitar las prestaciones. Por otro lado, las excelentes propiedades del titanio y sus aleaciones, les han llevado a su introducción en aplicaciones industriales de alta calidad y bienes de consumo.

Las primeras aplicaciones de aleaciones de titanio en aviones, datan de finales de 1940 en Estados Unidos. Las principales características de estas aleaciones para su uso en aplicaciones aeronáuticas son [6]: reducción de peso, resistencia a la corrosión y compatibilidad galvánica con matrices de compuestos poliméricos.

Finas capas de aleaciones de titanio, se colocan en zonas estratégicas del fuselaje para evitar la generación y propagación de grietas por fatiga [4]. Además, el titanio es el segundo elemento más abundante en los motores, por debajo de las superaleaciones de níquel, mientras que las aleaciones de titanio ocupan el primer puesto en volumen en los motores. La siguiente tabla muestra las aleaciones de titanio más utilizadas en aviación.

More widely used alloys	Attribute/applications
Ti-6Al-4V	Workhorse general purpose high strength alloy
Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo (6-2-4-2)	Creep and oxidation resistant engine alloy
Ti-6Al-2Sn-4Zr-6Mo (6-2-4-6)	Creep and oxidation resistant engine alloy
Ti-3Al-8V-6Cr-4Zr-4Mo (Beta C)	Beta alloy with established spring applications
Ti-10V-2Fe-3Al (10-2-3)	Beta forging alloy used for 777 landing gear
Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al (15-3-3-3)	High strength heat treatable beta sheet alloy
Ti-3Al-2.5V	Medium strength alloy used for hydraulic tubing
Ti-4Al-4Mo-2Sn (550)	Higher strength heat treatable airframe and engine alloy
Ti-5.5Al-3.5Sn-3Zr-1Nb (829)	Advanced engine alloy, creep and oxidation resistant
Ti-5.8Al-4Sn-3.5Zr-0.7Nb (834)	Advanced engine alloy, creep and oxidation resistant

Tabla 1.2 Aleaciones de titanio más utilizadas en aviación [6].

Por otro lado, la industria del automóvil encuentra en el titanio y sus aleaciones un medio para aumentar la eficiencia energética de sus vehículos [7]. Los primeros en introducir de forma masiva al titanio en el proceso de fabricación fueron Toyota [8] (válvulas en el modelo *Altezza* por vía pulvimetalúrgica) y el grupo Volkswagen [9] (titanio en la suspensión trasera de vehículos). Partes susceptibles de introducir titanio en los automóviles se muestran en la siguiente figura:

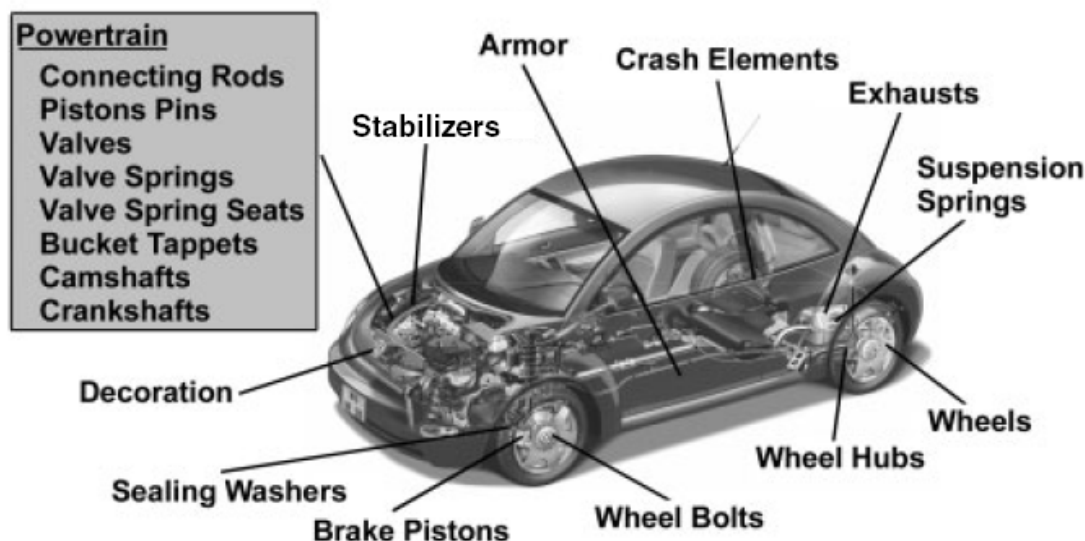


Figura 1.3 Posibles aplicaciones de titanio en automóviles [3].

Debido a la elevada biocompatibilidad, menor módulo elástico y elevada resistencia a la corrosión del titanio y sus aleaciones, es común su utilización como biomateriales [10]. Prótesis de rodilla y cadera, implantes dentales, aplicaciones cardíacas y vasculares, son algunos ejemplos.

Además, el titanio y sus aleaciones también están presentes en la industria química [3], generación eléctrica [11], aplicaciones deportivas y ocio, equipos contra incendios, etc.

1.5 ALEACIÓN TI- 6AL- 4V.

Hoy en día, existen más de cien aleaciones de titanio, siendo el Ti-6Al-4V (aleación tipo $\alpha+\beta$) la más vendida, superando el 50% de las ventas totales de aleaciones de titanio en Estados Unidos y Europa.

Fue desarrollada a principios de los cincuenta en el Instituto Tecnológico de Illinois, Estados Unidos.

Su éxito, se fundamenta en el conjunto global de sus propiedades (ver tabla 1.1 y 1.3): alta resistencia, ligereza, formalidad y buena resistencia a la corrosión [3].

Es la aleación de titanio que más estudiada, especialmente por parte de la industria aeroespacial, su mayor consumidor.

Alloy	Chemical composition [wt.%]	T _B [°C]	Developer	Year	Hardness [HV]	E [GPa]	YS [MPa]	TS [MPa]	% EI
Ti-6-4	Ti-6Al-4V	995	miscellaneous	1954	300-400	110-140	800-220	900-1200	13-16

Tabla 1.3 Propiedades de mecánicas de la aleación de titanio Ti-6Al-4V [3].

A continuación se muestra su comportamiento frente a los siguientes aspectos:

Resistencia a la corrosión.

El Ti-6Al-4V, forma de manera espontánea e inmediata una fina capa de TiO₂ estable y continua al ponerse en contacto con el oxígeno del aire o agua colindante. Esto explica la elevada resistencia a la corrosión [3] [4] [12]. De hecho, el Ti-6Al-4V presenta alta resistencia

a la corrosión en soluciones acuosas como agua de mar, ácidos oxidantes, cloruros (en presencia de agua), etc.

Las condiciones bajo las cuáles el Ti-6Al-4V puede presentar corrosión son en presencia de ácidos reductores y gases clorados secos.

Al igual que el resto de aleaciones de titanio, el Ti-6Al-4V es susceptible de fragilización por hidrógeno, ya sea por vía catódica o gaseosa. Por ello, es importante minimizar la cantidad de hidrógeno durante el procesado.

Resistencia al desgaste.

El Ti-6Al-4V y las aleaciones de titanio en general, poseen baja resistencia al desgaste y malas propiedades tribológicas [3] [13]. Elementos con bajos valores de resistencia a tracción y cizalla, muestran elevados coeficientes de fricción [14]. Debido a la estructura hexagonal compacta (hcp) de las aleaciones de titanio, éstas poseen altos coeficientes de desgaste.

Además, la gran afinidad del titanio con el oxígeno que forma una capa superficial de TiO_2 provoca la transferencia y adhesión de oxígeno en materiales no metálicos, provocando un severo desgaste adhesivo [15]. Debido a esto, las aleaciones de titanio tienden a descascarillarse por lo que no se recomienda su utilización en aplicaciones abrasivas y con desgaste.

Lubricantes como PFPE (*polyperfluoroalkylethe*) o aceite de queroseno se utilizan para reducir la fricción de estas aleaciones [16].

Tratamientos térmicos.

En los productos forjados de Ti-6Al-4V suelen buscarse enfriamientos rápidos para formar la mayor cantidad de fase alfa posible, puesto que mejora la resistencia al envejecimiento del recocido [3] [12]. Por otro lado, algunos tratamientos sobre el Ti-6Al-4V pueden reducir las tensiones de partes soldadas, otros pueden incrementar la tolerancia al daño de la fase beta por recocido.

Tratamientos finales sobre Ti-6Al-4V, suelen realizarse en vacío o en atmósfera de gas noble para minimizar la acción del oxígeno e hidrógeno sobre la aleación.

Trabajo en caliente.

El Ti-6Al-4V permite el trabajo en caliente con métodos estándar, como la laminación y la forja. Normalmente suele realizarse en el rango de temperaturas aproximado entre 870 y 980° C [12]. Deben tomarse precauciones para prevenir la formación de TiO₂ en la superficie y al finalizar el proceso, eliminar el TiO₂ existente tras el procesado. El laminado en caliente del Ti-6Al-4V se realiza normalmente a 650° C.

Trabajo en frío.

Aunque el Ti-6Al-4V puede obtenerse y ser extruido en frío, el proceso está un tanto limitado. Debido a su bajo módulo elástico se hace complicado trabajar con él a temperatura ambiente. [12]

Maquinabilidad.

En cuanto a los parámetros de corte, se recomiendan bajas velocidades de corte, altos avances y abundantes taladrinas [12].

1.6 METALURGIA DE POLVOS.

La pulvimetalurgia se define como la tecnología que permite la obtención de piezas metálicas a partir de polvos.

Las principales razones por las que se realiza el conformado de piezas por vía pulvimetalúrgica se muestran a continuación [17], [18]:

- Eliminación o minimización de pérdidas de material en forma de chatarra.
- Eliminación o minimización del mecanizado.
- Menor coste de material y energía.

- Buen acabado superficial.
- Fabricación de piezas de geometría compleja inviable por otros métodos.
- Mantenimiento de tolerancias dimensionales.
- Apta para la fabricación de un elevado volumen de piezas.
- Obtención de amplia variedad de productos aleados.
- Fabricación de productos que no pueden obtenerse por otros métodos, como por ejemplo materiales refractarios.

No obstante, la pulvimetalurgia presenta una serie de inconvenientes en el conformado de piezas:

- Elevado coste de producciones pequeñas.
- Limitación de forma y dimensiones de la pieza.
- Presencia de porosidad que suele reducir las propiedades mecánicas y la resistencia a la corrosión del material.

La fabricación de piezas por vía pulvimetalúrgica consta de cuatro etapas fundamentales:

- Fabricación de polvos.
- Mezclado de polvos.
- Compactación.
- Sinterización.

Además de las cuatro etapas anteriores pueden aplicarse tratamientos posteriores a la sinterización con el fin de mejorar algunas propiedades o alcanzar la forma final deseada. La figura siguiente muestra los pasos comunes en pulvimetalurgia.

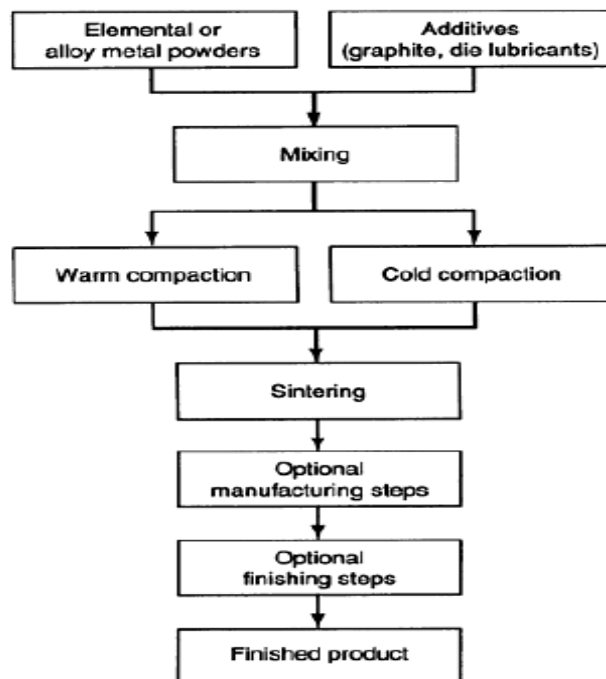


Figura 1.4 Pasos generales en pulvimetalurgia [17].

1.6.1 FABRICACIÓN DE POLVO.

La mayoría de los materiales metálicos en la naturaleza no se encuentra en forma de polvo. Existe una gran variedad de procesos para la obtención del mismo y el método elegido dependerá de las características finales deseadas. Los procedimientos más utilizados son [17]:

- Mecánicos: el método más empleado para la fabricación de polvo por este procedimiento es la utilización de molinos, como pueden ser de martillos (partículas de 1 mm), bolas y planetarios (partículas de 1 a 100 micras).
- Químicos: los métodos principales son por condensación, reducción de óxidos, precipitación. Se obtienen polvos muy finos y redondeados con gran pureza.
- Electroquímicos: pirólisis, electrolítico, reducción de sólidos. Por estos procedimientos se obtiene una pasta que habrá que moler posteriormente para obtener el polvo.

- Atomización: en agua o en gas. Es el proceso de obtención de polvo más importante. Consiste en la desintegración de metal fundido por la acción de un chorro de alta energía de gas o agua. En dicho proceso el metal fundido se divide en finas partículas que solidifican rápidamente antes de entrar en contacto entre ellas o con otro material.

1.6.2 MEZCLADO DE POLVO.

El objetivo de esta etapa es la de homogeneizar el material formado. El homogenizado se realiza tanto si se trata de un único material o una mezcla de ellos. Se pretende evitar cualquier tipo de segregación entre partículas [5].

La lubricación del sistema permite reducir la fricción entre el polvo de metal presente y las paredes de la matriz con la que se va realizar la compactación del polvo, ayudando a obtener una densidad más uniforme en la dirección de compactación.

1.6.3 COMPACTACIÓN.

La compactación pretende transformar el polvo de metal en una pieza con una forma y densidad determinada y una resistencia en verde (suficiente) para poder ser manipulada sin fracturarse [19]. Consiste en llenar con una cantidad de polvo determinada, una matriz con la forma de la pieza que se quiere obtener, teniendo en cuenta la variación dimensional producida después de la sinterización. Una vez llenada la cavidad de polvo, se aplica presión, obteniendo de esta forma la pieza en *verde*.

Para el caso de compactación uniaxial, las etapas se recogen en la figura 1.5:

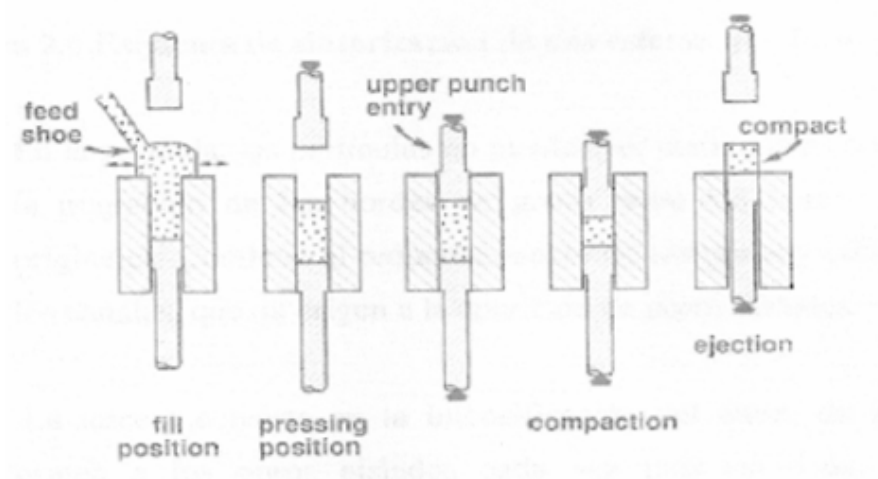


Figura 1.5 Etapas de compactación uniaxial [19].

1.6.4 SINTERIZACIÓN.

La sinterización es un tratamiento térmico realizado a temperatura inferior del punto de fusión del componente principal, buscando aumentar la densificación del material proporcionando la resistencia y dimensión final de la misma.

El proceso deber realizarse en atmósfera protectora, como por ejemplo en vacío, para conseguir de evitar la oxidación del material, que se elimine el lubricante, etc.

Las etapas de la sinterización pueden resumirse en tres puntos [20]:

- En la primera, se produce el acercamiento y unión inicial de las partículas y el crecimiento de cuellos entre ellas. El mayor número de contactos provoca un redondeamiento de los poros, a la vez que se produce una cierta densificación de la pieza.
- En la segunda, continúa el bordeamiento de los poros y comienza el cierre de los canales, dando lugar a la aparición de poros aislados. En esta etapa se produce la mayor densificación.
- En la tercera, se intensifica el cierre de canales dando lugar a poros aislados cada vez más esféricos. La densificación continúa desarrollándose lentamente.

Los principales mecanismos de transporte que se producen durante la sinterización son: difusión en superficie y volumen, evaporación-condensación, fluencia viscosa.

1.6.5 OPERACIONES DE ACABADO.

Los materiales pueden ser sometidos a multitud de procesos una vez que han sido sinterizados. Pueden realizarse operaciones de acabado como mecanizado o tratamientos térmicos con el fin de obtener una mejora de propiedades como la dureza y resistencia mecánica de la pieza [17].

1.7 OBTENCIÓN DE TITANIO Y ALEACIONES.

Desde la fabricación de las primeras piezas de titanio, se ha buscado optimizar el coste de producción de las mismas. Los principales métodos de fabricación de titanio y sus aleaciones se realiza por vía pulvimetalúrgica y moldeo [1]. Se pretende que los productos semiacabados tengan dimensiones similares a los productos finales, con el fin de evitar la pérdida de materia prima.

1.7.1 POR VÍA PULVIMETALÚRGICA.

En las tres últimas décadas la fabricación de piezas de titanio por vía pulvimetalúrgica ha alcanzado un gran desarrollo, especialmente para la industria aeronáutica. La aleación Ti-6Al-4V fue el punto de partida para ésta técnica en las aleaciones de titanio.

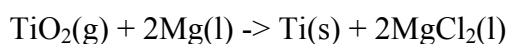
Las principales ventajas de piezas de titanio conformadas con esta técnica respecto a métodos convencionales residen en la reducción del tiempo de producción (entre el 50 y el 80%) y el ahorro de material (reducción de desperdicios de material en torno al 70 y el 80%) [21].

La obtención de polvo de titanio se realiza de diferentes formas, destacando las siguientes: reducción química, atomización de gas, proceso hidróxido/dihidróxido, métodos

electrolíticos, aleación mecánica y proceso *Amstrong* [5] [17]. A continuación se mostrarán los conceptos más importantes de cada técnica.

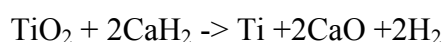
REDUCCIÓN QUÍMICA.

El principal método de reducción química es el *proceso de Kroll*. Se parte del TiCl_4 obtenido a partir de la cloración del óxido de titanio y a continuación se realiza la reducción de éste mediante magnesio fundido en una atmósfera de argón para evitar la oxidación a una temperatura entre 950 y 1150° C. A continuación se muestra la reacción [2]:



Según la forma de operar, puede obtener polvo o esponjas de titanio. El polvo se trabaja mediante presión y se sinteriza en atmósfera inerte o vacío.

Otra forma de obtención de titanio puro se está realizando en Rusia a partir de dióxido de titanio por reducción hidróxido de calcio según la reducción [22]:



Este proceso se realiza en un rango de temperaturas entre 1100°C y 1200°C. Los polvos obtenidos contienen poco nivel de cloro pues no usa TiCl_4 .

PROCESO HIDRÓXIDO/DIHIDRÓXIDO.

El proceso Hidróxido/Dihidróxido (HDH) se basa en la interacción reversible del titanio e hidrógeno [23]. El titanio tiene mucha afinidad por éste último y se hidrogena con facilidad en atmósfera de hidrógeno.

El titanio hidrogenado es muy quebradizo y permite obtener polvo muy fino. Además, es fácil eliminar el hidrógeno del polvo formado por calentamiento en vacío. Las partículas obtenidas son adecuadas para la compactación en frío y la consiguiente densificación en el proceso de sinterizado. El tamaño de partícula varía entre 60 y 140 μm .

Este método se utiliza para obtener aleaciones de Ti-6Al-4V y Ti-6Al-4V-2Sn por medio de la mezcla de aleantes con el titanio base.

ATOMIZACIÓN POR GAS.

El proceso de atomización por gas para titanio, denominado *TGA*, fue desarrollado por *Crucible Materials Corporation* [24].

El metal fundido se atomiza por gas inerte. En este proceso se puede partir de materiales crudos o prealeados, como por ejemplo lingotes o barras. A medida que el material de partida se funde en el crisol se crea una fina capa en contacto con las paredes del recipiente que permite mantener el estado fundido del material de partida, posibilitando una mejor homogenización del metal.

La agitación aplicada por el fuerte campo inductivo y la capacidad de mantener el estado fundido durante un cierto tiempo, suponen una ventaja para este método. El polvo obtenido por éste método es esférico y su tamaño varía entre 100 y 500 μm .

PROCESO ELECTROLÍTICO (ELECTRO ROTATIVO-PLASMA PREP).

El proceso electrolítico consiste en una atomización centrífuga para obtener polvos de aleaciones de titanio [25].

Se usa un plasma de helio para fundir el extremo de la barra de metal que se encuentra rotando rápidamente. Las gotas se solidifican en atmósfera de helio. Las partículas obtenidas poseen morfología esférica y buenas características de flujo. El tamaño de partícula para la aleación Ti-6Al-4V varía entre los 100 y 300 μm .

Existe una variante de este proceso, el modelo *REP*. En vez de utilizar plasma de helio se usa un arco de wolframio. Permite obtener partículas más pequeñas que el modelo *PREP*.

ALEACIÓN MECÁNICA.

La aleación mecánica consiste en una molienda de alta energía, utilizada para producir materiales con composiciones y microestructura singulares. Éste método introduce carburos y óxidos que provocan el aumento de la resistencia y dureza y disminuyen la ductilidad de los polvos obtenidos [26].

PROCESO AMSTRONG.

El proceso *Amstrong* consiste en la obtención de polvo de titanio de morfología esponjosa por reducción de tetracloro de titanio con un flujo de sodio líquido. Supone una reducción de temperatura con respecto al proceso *Kroll*, de 900° C se pasa a 500°C [17].

PROCESO FFC – CAMBRIDGE.

El proceso FFC- Cambridge, descubierto en 1997, presenta la gran ventaja respecto al método *Kroll* de ser continuo en su operación, permitiendo producir titanio a menor precio [27]. Se basa en la extracción de óxidos de metales y aleaciones por medio electrólisis de sales fundidas.

1.7.2 POR MOLDEO.

La fabricación por moldeo se realiza fundiendo titanio por medio de arco eléctrico en vacío, en un crisol de cobre enfriado por agua. Se forma una delgada capa de titanio entre el material fundido y el crisol, permitiendo una mejor homogenización del material. A continuación se realiza un molde a la cera perdida de material cerámico, por centrifugado. Al titanio obtenido debe realizársele un decapado final debido a la reacción entre el material cerámico del molde con el titanio [3].

CAPÍTULO II: **TÉCNICAS DE RECUBRIMIENTO**

2.1 INTRODUCCIÓN.

En la actualidad, gran cantidad de procesos industriales se desarrollan en ambientes agresivos caracterizados por altas temperaturas, presiones, fuertes gradientes térmicos, condiciones oxidantes y corrosivas, etc.

Muchos de los materiales construidos se optimizan para trabajar bajo determinadas condiciones de carga, con el objetivo de reducir los daños debidos a tracción, fatiga, fluencia, etc.

No obstante es necesario considerar deterioros debidos a desgaste, oxidación y corrosión, propios del entorno de trabajo. Es aquí donde los recubrimientos a alta temperatura hacen aparición. Tratan de proteger a elementos y aleaciones frente a este tipo daños.

2.2 TÉCNICAS UTILIZADAS PARA RECUBRIR.

Existe un amplio número de técnicas de recubrimiento utilizadas para mejorar la protección de las superficies de aleaciones. Algunas de las técnicas más comúnmente utilizadas se presentan a continuación.

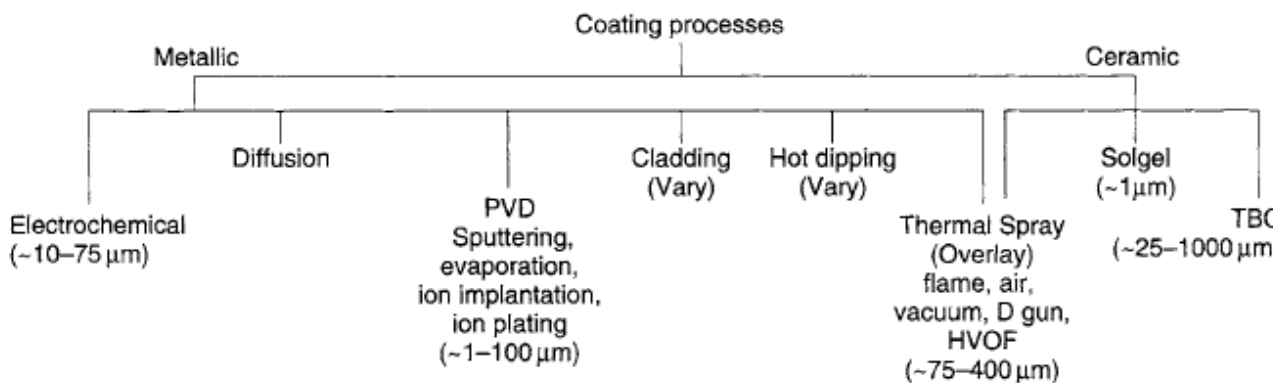


Figura 2. 1 Técnicas de recubrimiento comunes [28].

La selección del proceso de recubrimiento depende del diseño del componente y su aplicación. Por ejemplo, recubrimientos empleados para proporcionar alta resistencia a la corrosión no son óptimos para proteger frente a alta oxidación, y viceversa.

2.2.1 SPRAY COATINGS.

Una manera de recubrir aleaciones es por medio spray (*spray coatings*). Supone una capa adicional sobre el sustrato a recubrir.

Los materiales de partida pueden estar constituido por cerámicos, metálicos, cermets y polímeros, en forma de polvo o varillas. El proceso consiste en suministrar suficiente energía cinética y térmica para crear una nube de partículas, impulsándolas hacia el sustrato a recubrir por medio de un gas a alta presión [28]. Tras el impacto las partículas plastifican entre ellas o con el sustrato, formando uniones adhesivas y dando lugar al recubrimiento.

Si la energía cinética suministrada carece de aporte térmico, el proceso se denomina spray frío (*cold spray*); si se realiza con aporte térmico, spray térmico (*termal spray*). Otra subdivisión posible dentro de *spray coatings* puede ser por plasma (*plasma spray*) o por arco eléctrico (*arc electric spray*), según la forma de fundir el material con que recubrir.

2.2.2 PHYSICAL VAPOR DEPOSITON.

Otra forma de recubrir es por medio del *Physical Vapor Deposition* o *PVD*. En esta técnica el material de recubrimiento, inicialmente en estado sólido o líquido, se vaporiza por medio de procesos físicos en iones, átomos o moléculas, sin ninguna reacción química [29].

El material vaporizado es transportado a través de un ambiente gaseoso de baja presión o en vacío hasta el sustrato, donde condensa.

Las capas depositadas suelen tener un grosor desde pocos hasta miles de nanómetros. No obstante, el PVD permite formar recubrimientos multicapa o de mucho espesor.

Existen numerosos procesos *PVD*, la diferencia entre ellos reside en la forma de vaporizar el material. No obstante, se pueden dividir los procesos PVD en las siguientes categorías: evaporación en vacío (*vacuum evaporation*), por arco eléctrico (*electric arc*), deposición por chisporroteo (*sputter deposition*), y deposición iónica (*ion plating*).

2.2.3 RECUBRIMIENTOS POR DIFUSIÓN.

Los recubrimientos difusivos (*diffusion coatings*) consisten en la aplicación de calor a una o más capas depositadas sobre un soporte de metal.

Los recubrimientos por difusión se depositan, bien calentando el sustrato en una atmósfera inerte en presencia del polvo a recubrir (difusión estado-sólido) o calentándose en una atmósfera en presencia de un componente volátil del material que reviste (*out-of-contact gas-phase deposition, or chemical vapor deposition*) [28].

Los métodos de difusión estado-sólido incluyen *pack cementation*, que es el método de recubrimiento difusivo más ampliamente utilizado junto con varios métodos de recubrimiento de lecho fluidizado y pintura de polvos en metales. Las técnicas más empleadas en *pack cementation* están basadas en aluminio (*aluminizing*), cromo (*chromizing*) y silicio (*siliconizing*), permitiendo mejorar la resistencia a la oxidación de los sustratos [30]. Debido a la importancia del *pack cementation* para este proyecto, se abordará con mayor detalle en la sección 2.3.

Chemical Vapor Deposition (CVD)

El *CVD* consiste en la deposición de elementos sobre una superficie por la reacción química de un gas o vapor [31]. El sustrato a recubrir se calienta en una atmósfera en presencia de un componente volátil del material que reviste. Los elementos depositados son átomos, moléculas o una combinación de ambos.

A través del *CVD* es posible recubrir elementos metálicos y no metálicos. Nitruros, óxidos, carburos o intermetálicos pueden ser recubiertos por medio de esta técnica. Por otro lado, los metales más comúnmente depositados por *CVD* son molibdeno, níquel, renio y tungsteno.

Las reacciones que aparecen en *CVD* incluyen reducciones, pirólisis, hidrólisis, carburización y nitrificación [30]. Pueden darse por separado o conjuntamente.

2.2.4 BORONIZADO.

El boronizado o *boronizing*, es un proceso termoquímico de endurecimiento superficial que puede aplicarse sobre materiales ferrosos, no ferrosos y cermets. Implica la difusión del boro

a través de la superficie del material para mejorar la dureza y la resistencia al desgaste [32]. El boronizado se aplica en su mayor parte en aceros tratados térmicamente.

Las técnicas más comunes de boronizado incluyen metalizado, *CVD*, y *pack cementation* [33] aunque *PVD*, spray de plasma e *Ion plating* también pueden aplicarse.

La ventaja principal de los recubrimientos de boro es la de proporcionar valores de dureza extremadamente elevados (entre 1450 y 5000 HV¹), con altos puntos de fusión de las fases formadas. Por otro lado, la combinación del endurecimiento superficial y el bajo coeficiente de fricción de las capas de boro lleva a mejorar la resistencia al desgaste de componentes: adhesión, abrasión y fatiga superficial [34].

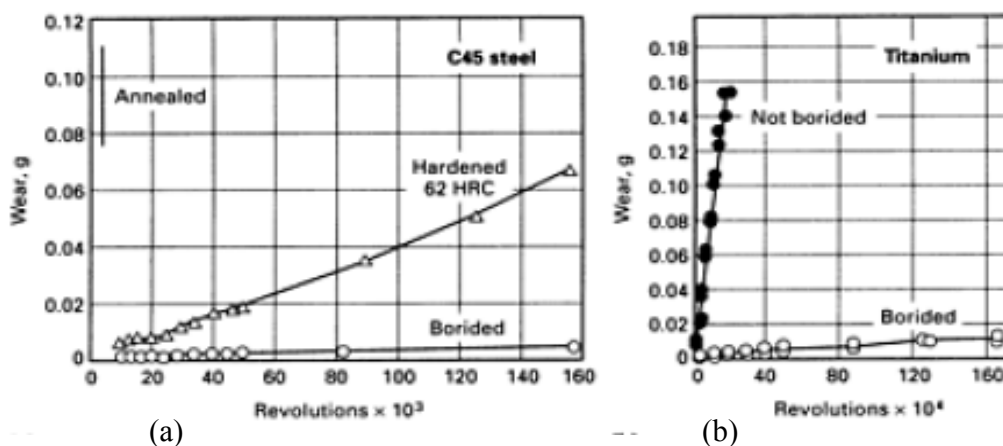


Figura 2.2 Efecto del boronizado en la resistencia al desgaste. (a) Acero C45 durante 3h a 900°C. (b) Titanio a 1000°C durante 24 horas [34].

En la figura 2.2 puede comprobarse el aumento de la resistencia abrasiva al desgaste de un acero y titanio.

Otras ventajas que incluye este proceso son [34]:

- La dureza de las capas de boro puede mantenerse a temperaturas superiores que otros recubrimientos, como es el caso de los nitrogenados.
- Gran variedad de aceros son compatibles con este método.
- Mejora la resistencia a la corrosión y erosión de materiales férreos en ácidos no oxidantes y medios alcalinos.

¹ HV: dureza Vickers. Método de medida de dureza de materiales por medio de un punzón piramidal de diamante.

- Las superficies de boro tienen una resistencia a la oxidación moderada bastante resistentes al ataque de metales fundidos.
- Componentes con boro poseen mayor vida a fatiga y buen rendimiento bajo ambientes oxidantes y corrosivos.

A pesar de las ventajas mostradas con anterioridad, el boronizado presenta una serie de inconvenientes. Las técnicas con boro resultan inflexibles, laboriosas y caras y otros métodos de endurecimiento como nitruración y cementación resultan más sencillos, flexibles y económicos además de requerir tiempos de proceso más cortos [35]. Por otro lado, es frecuente el endurecer y templar las piezas después del boronizado, en vacío o atmósfera de gas inerte, para preservar la integridad de la capa de boro [36].

Boronizado en materiales ferrosos.

El boronizado de materiales ferrosos da como resultado la formación de una capa con boro de una o dos fases. La capa formada por una fase consiste en Fe_2B , mientras que la de dos fases consiste en una capa exterior oscura de FeB y una interior brillante de Fe_2B [37]. La formación de una única fase de Fe_2B es preferible a la doble, pues el FeB es más quebradizo. Además, como el FeB y Fe_2B se forman en presencia de tensiones residuales (compresión-tracción), es habitual la formación de grietas en la interfase de las dos capas, posibilitando el desprendimiento o incluso la pérdida total del recubrimiento bajo esfuerzos mecánicos o choques térmicos [38].

Boronizado en materiales no ferrosos.

Materiales no ferrosos como aleaciones de níquel, cobalto, molibdeno, metales refractarios y carburos cementados pueden boronizarse. Especialmente interesantes es el boronizado de aleaciones de níquel y titanio. El boronizado de aleaciones de titanio suele realizarse entre 1000 y 1200 °C, prefiriéndose un proceso con boro amorfo libre de oxígeno, alto vacío y atmósfera de elevada pureza con argón o una mezcla de gas con $\text{H}_2\text{-BCl}_3\text{-Ar}$ [39].

2.3 RECUBRIMIENTO POR *PACK CEMENTATION*.

En este proyecto se pretende formar recubrimiento a través del proceso *pack cementation* o difusión-reacción química entre un sustrato, Ti-6Al-4V, y dos tipos mezclas en presencia de boro.

El proceso de *pack cementation* consiste en la inmersión o suspensión del material a recubrir en una mezcla formada por los elementos que van a ser depositados (fuente), un activador halogenado (Ej. NH_4Cl) y un diluyente inerte (Ej. alúmina) [29].

Una vez que el sustrato y los componentes que van a formar el revestimiento están a condiciones óptimas (atmósfera inerte o de hidrógeno y entre 900-1200°C), el proceso difusivo y deposición química del recubrimiento no comienza como tal. Primero, los componentes iniciales reaccionan entre sí para formar una serie de precursores gaseosos que darán lugar al proceso difusivo-deposición química de los elementos involucrados.

El proceso de formación de la capa de recubrimiento por *pack cementation* se debe a la consecución de los siguientes pasos [40]:

1. Generación de gases precursores en presencia del material que formará el recubrimiento.
2. Absorción de los gases precursores por el sustrato.
3. Descomposición de los gases precursores.
4. Alternancia de dos pasos consecutivos:

a) **Difusión de átomos** (o iones) de la superficie del sustrato y del resto de sustancias reactantes.

b) **Transformación química de los átomos**, dando lugar a la capa de recubrimiento por medio de la participación de los átomos difusivos procedentes de la superficie del sustrato y del resto de componentes.

Para aclarar el concepto de formación de capas de recubrimiento por *pack cementation*, se presenta el modelo simplificado de dos componentes involucrados en el proceso, un sustrato y un material a recubrir, tal y como se muestra en la figura 2.3.

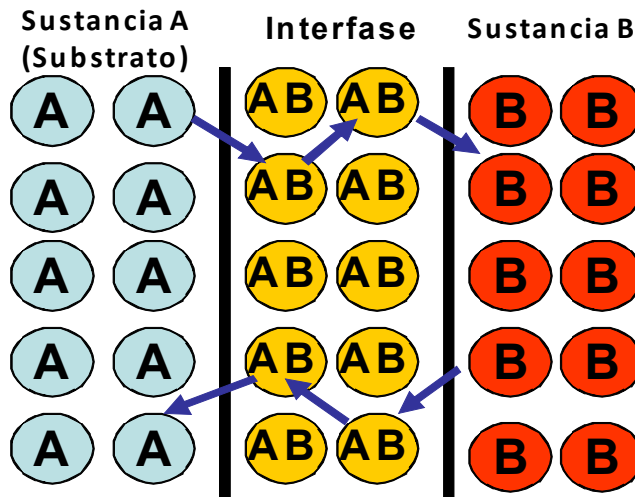


Figura 2. 3 Difusión de átomos del componente A (sustrato) y de B y formación de capa en la interfase por reacción química entre átomos, AB.

Además, el proceso se rige por reacciones heterogéneas por lo que la concentración de los componentes es diferente de un punto a otro y en la interfase cambia de manera brusca [40]:

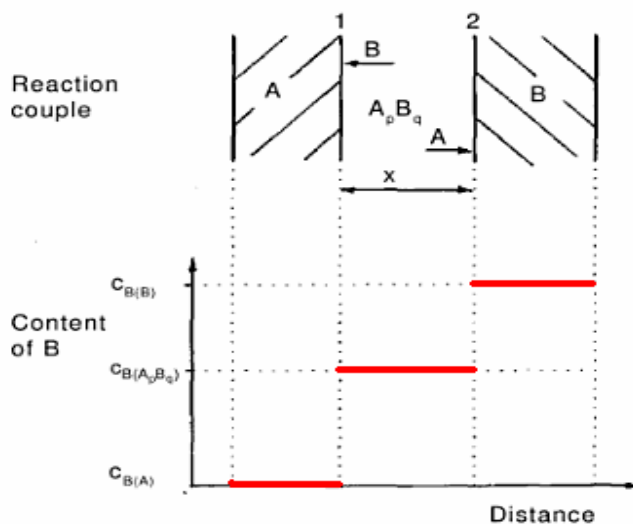
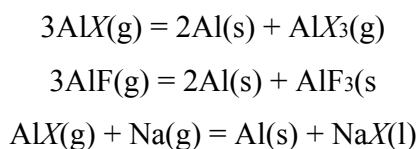


Figura 2. 4 Salto abrupto de composición en la capa formada químicamente A_pB_q , la interfase de las sustancia iniciales A y B [40].

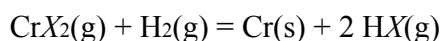
Como se dijo con anterioridad, las técnicas más empleadas en *pack cementation* están basadas en aluminio (*aluminizing*), cromo (*chromizing*) y silicio (*siliconizing*). Es necesario recalcar la importancia de los gases precursores en presencia de Al, Cr y Si de los tres procesos anteriores, que permiten la formación del recubrimiento. Sus reacciones se muestran a continuación:

Aluminizing: el elemento a depositar es el aluminio. El aluminizado suele realizarse por tres tipos de reacciones [41]:

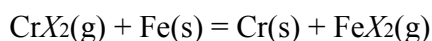


La primera reacción es la más extendida. En ella, el activador reacciona con el aluminio dando lugar a AlX(g) que se descompone en Al(s) para dar lugar al proceso difusivo y en $\text{AlX}_3\text{(g)}$, que permite regenerar parte del AlX(g) de partida.

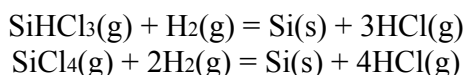
Chromizing: la reacción predominante para la deposición de cromo es [42]:



Para sustratos de acero la reacción cambia a:



siliconizing: Las reacciones de reducción del $\text{SiHCl}_3\text{(g)}$ y $\text{SiCl}_4\text{(g)}$ son las que más probabilidades aportan para que se deposite silicio en la superficie [43]:



Aluminizing, *chromizing* y *siliconizing*, se aplican principalmente en las palas de turbinas de motores de aviación para mejorar la resistencia a la corrosión de aleaciones de níquel [30]. El aluminizado proporciona una protección adecuado para muchos de los motores actuales. Cuando se requiere mayor resistencia a la oxidación se prefiere cromizado y si los motores pueden estar en contacto con ambientes marinos, se prefiere el *siliconizing*.

2.4 RECUBRIMIENTO DE ALEACIONES DE TITANIO.

El recubrimiento de las aleaciones de titanio se realiza para mejorar sus propiedades mecánicas y su comportamiento frente a oxidación a alta temperatura.

El intento de mejora de la resistencia frente a oxidación suele implicar el deterioro del resto de propiedades, y viceversa, por lo que se busca un término medio.

Durante los últimos treinta años, se han aplicado gran variedad de técnicas de recubrimiento para aleaciones de titanio.

<i>Coating</i>	<i>Substrate</i>	<i>Deposition process</i>
BaTiO ₃ , SrTiO ₃ , CaTiO ₃	TiAl	hydrothermal treatment
FeCrAlY, NiCrAlY, NiCr,	Ti-6-4, Ti-6-2-4-2	arc-PVD
CoCrWFeNi		
Al, Ni, Ni-Cr, Cr, Cr ₂ N	cp-Ti, Ti-6-4	sputtering
Ti-44Al-28Cr	Ti-47Al-2Cr-4Ta	sputtering, LPPS, HVOF, slurry technique
TiAl ₃ , Al+glass	Beta-21S	EB-PVD, sol-gel
CoCrAl	TiAl	sputtering
CoCrAl, CoCrAlY	TiAl	sputtering
TiAl ₃	Ti ₃ Al	CVD
MCrAlY, MCr/W	Ti-24Al-12.5Nb-1.5Mo, Ti-24Al-8Nb-2Mo-2Ta	plasma spraying
SiC	TiAl	CVD, sputtering
Si ₃ N ₄	TiAl	IBED
Ti-25Al-10Nb	IMI 829	sputtering
Si, Pt, Al-Ti, NiCoCrAlY,	TIMETAL 1100	sputtering
NiCrAlTiSi		
Nb	cp-Ti, Ti-6-4	arc-PVD
Al	cp-Ti	laser alloying
Cr, Y	TiAl	ion implantation
Al-Y	TiAl	CVD
HfN	cp-Ti, Ti-6-4	arc-PVD
Ti-Si+B, Ge	cp-Ti, Ti-24Al-11Nb, Ti-22Al-27Nb, Ti-20Al-22Nb	CVD
Al, Si	TiAl	pack cementation
Nb	TiAl	ion implantation
TiAl, graded, multilayer	TIMETAL 1100	magnetron sputtering
CoCrAlY, NiCoCrAlY, TiAlCr	TiAl	sputtering
FeCrAlY	TiAl	sputter ion plating
Al ₂ O ₃ , Y ₂ O ₃ -ZrO ₂ , TiAl ₃	Ti-48Al-2Cr-2Nb	sol-gel, pack cementation
TiAlCr	TIMETAL 834, Ti-48Al-2Cr-22Nb	magnetron sputtering
SiAlN	TiAl	sputtering
TiAl, TiAlCr	TiAl	plasma spraying
Ti-47Al-2Cr-2Nb, Ti-6242S	(Al, Cr) ₃ Ti	plasma spraying
Al, CoCrAlY, TiAlCr, Al ₂ O ₃	TiAl	sputtering, pack cementation
(Al,Cr) ₃ Ti	TiAl	pack cementation
Ti-61Al-14Cr	Ti-43Al-5Cr	pack cementation
(Al,Cr) ₃ Ti	TiAl	pack cementation
Al ₂ O ₃ , enamel	TiAl	sputtering, enamel
Cl	TiAl	ion implantation
TiAl/TiAl-SiC	TiAl	EB-PVD
Al-Cr	TiAl	pack cementation

Tabla 2.1 Técnicas de recubrimiento sobre aleaciones de titanio y TiAl [3].

La tabla 2.1 muestra algunas técnicas de recubrimiento utilizadas para revestir aleaciones de titanio y titanio aluminios.

A pesar de la gran cantidad de técnicas de recubrimiento utilizadas y diferentes aleaciones de titanio que se han estudiado, todavía no se ha encontrado una solución óptima para proteger contra la oxidación a alta temperatura. Los recubrimientos no se muestran viables bajo servicio.

Volviendo a la forma de proteger estas aleaciones frente oxidación a alta temperatura, los pasos clave para conseguirlo son: adhesión de los recubrimientos, estabilización y largo reposo de las capas formadas.

Además, pueden existir tensiones residuales en el recubrimiento tras el proceso de deposición a alta temperatura, debido a los diferentes coeficientes de dilatación térmica del sustrato y recubrimiento [3].

Nuevas técnicas de recubrimiento sobre titanio y sus aleaciones están tomando fuerza. Recubrimientos con nitrógeno como TiN (material cerámico extremadamente duro) además de tener buena resistencia a oxidación ofrece resistencia al desgaste a alta temperatura [44]. La nitruración por plasma es la técnica más extendida aunque la nitruración por láser da mejores resultados.

Nuevos recubrimientos de Ti-Al-Ag, demuestran poseer también buen comportamiento frente a oxidación.

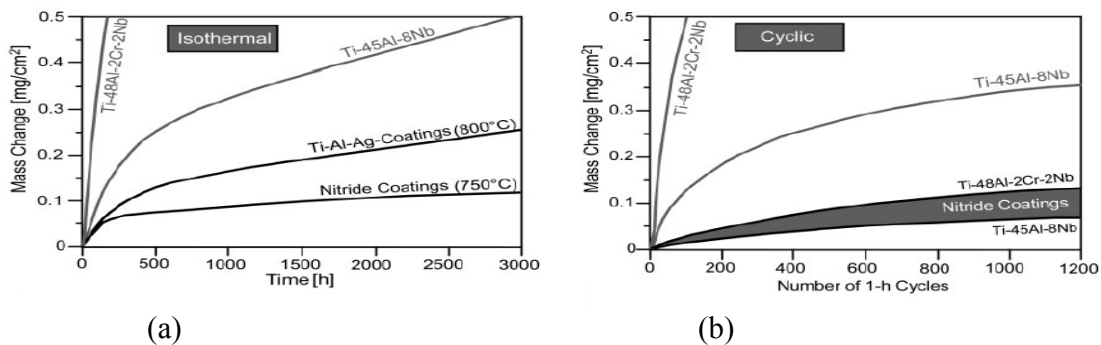


Figura 2.5 Oxidación de aleaciones frente a comportamiento: (a) isotérmico; b) cíclico [3].

La figura anterior muestra buena resistencia a la oxidación de recubrimientos con nitrógeno y Ti-Al-Ag frente a alto número de ciclos.

2.4.1 TRABAJOS PREVIOS DE RECUBRIMIENTO SOBRE ALEACIONES DE TITANIO.

En la presente sección se muestran trabajos de recubrimiento realizados sobre aleaciones de titanio. Debido a la enorme diversidad de estudios realizados se decide dividir esta sección según la técnica de recubrimiento utilizada: *CVD*, *pack cementation*, *PVD*, *boronado* y otros.

CVD

La deposición de una capa bien adherida de diamante sobre aleaciones de titanio, puede solucionar problemas derivados de la baja resistencia al desgaste, fatiga por contacto y erosión de estas aleaciones. El *CVD* supone una práctica habitual para conseguir este tipo de recubrimientos. No obstante, el *CVD* también permite depositar otros elementos sobre Ti, no sólo C.

El estudio realizado en [45] muestra la utilización de *CVD* para formar recubrimientos con diamante sobre aleaciones de TiAl. En este estudio se hace uso de un plasma de microondas para realizar el *CVD*, también utilizado en [46].

En [47] se presenta una variación del método *CVD* usando *metalorgánicos*. Se consigue una simplificación del proceso y reduce la contaminación de las capas formadas.

El estudio realizado en [48] se centra en la densidad de nucleación, pureza y tendencia en la formación de recubrimiento sobre Ti usando diamante por medio del método de *hot-filament chemical vapor deposition (HFCVD)*.

Un caso de *CVD* de diamante sobre Ti-6Al-4V puede verse también en [49], realizando estudios en presencia de NaCl y agua ácida.

Una comparativa entre *CVD* y *PVD* de diamante sobre Ti-6Al-4V puede encontrarse en [50]. Mientras que el *CVD* mostraba una excelente resistencia a la erosión, el *PVD* apenas mejoraba esta propiedad.

Pack cementation

El proceso de *pack cementation* suele utilizarse para mejorar la resistencia a la oxidación de TiAl. Elementos comunes para el proceso difusivo de átomos suelen ser Al y Si aunque también pueden utilizarse otros elementos.

En [51], se realiza un estudio de recubrimiento de Al sobre aleaciones de TiAl por medio de *pack cementation*. Se muestra como la adición de pequeñas cantidades de Nb o Cr mejora significativamente la cinética del aluminizado sobre TiAl.

Por otro lado, en [52] se mejora el tiempo de vida y ductilidad de capas de Ti₃Al por medio de aluminizado en presencia de Ni, Si y Cr. El Si mejora el tiempo de vida las capas de aluminio formadas, mientras que el Ni y Cr aumentan su resistencia al agrietamiento del Ti₃Al.

Simulaciones termodinámicas para la difusión de Al y Si para formar recubrimiento sobre aleaciones γ -TiAl se realizaron en [53]. Los resultados de los cálculos mostraban que era posible la deposición de Al y Si sobre aleaciones γ -TiAl por *pack cementation* usando activadores como NH₄Cl y AlCl₃.

En [54] puede verse un estudio de recubrimiento con B y Si sobre titanio puro, Ti₂₀Al₂₂Nb y Ti₂₂Al₂₇Nb. Se comprobó que los recubrimientos mejoraban la resistencia frente a oxidación. Sin embargo, la vida a fatiga del Ti₂₀Al₂₂Nb recubierto era hasta diez veces menor que el material sin recubrir.

PVD

Recubrimientos por PVD se utilizan para mejorar las propiedades del titanio y sus aleaciones en aplicaciones sometidas a alto estrés de contacto y severo desgaste de deslizamiento. A veces, el PVD se usa conjuntamente con el nitrificado por plasma, denominando al conjunto proceso Dúplex.

En [55] se presenta un estudio realizado sobre recubrimiento de CrN por PVD sobre Ti-6Al-4V. Se comprobó que mejoraban considerablemente la dureza, resistencia al desgaste y vida a fatiga del sustrato inicial.

Un tipo de proceso Dúplex sobre Ti-6Al-4V puede verse en [56]. Por medio de plasma se consiguió crear una capa de recubrimiento de WC-Co y por PVD una multicapa de Ti y TiN. Se comprobó que la adhesión del recubrimiento procedente del PVD mejoraba un 45% respecto al método habitual. Un estudio similar fue llevado a cabo en [57], mostrando que la presencia de una intercara de WC-Co mejora la capacidad de carga y resistencia al desgaste de las muestras.

Boronizado

El boronizado permite mejorar la dureza y resistencia al desgaste de las aleaciones de Ti. No obstante, todavía no se han realizado gran número de estudios sobre recubrimientos con boro.

La forma más común de obtener recubrimiento de boro en la industria es por medio de boronizado en pack [34], utilizando precursores sólidos en pasta o en polvo.

Un ejemplo típico de esta técnica puede verse en [58], boronizando en pack sobre Ti_3SiC_2 y obteniendo un recubrimiento formado por TiB_2 y SiC. Se comprobó que aumentaba la dureza y la resistencia al desgaste del sistema.

Formas alternativas de boronizar se muestran en [33] y [59]. En [33] se consigue el boronizado de Ti-6Al-4V por medio de plasma y en [59] a través de láser. En ambos estudios se muestra un incremento considerable de la dureza respecto al sustrato limpio.

Otras técnicas

A parte de las principales técnicas utilizadas sobre titanio ya vistas con anterioridad, otras técnicas pueden emplearse como *plasma-spray* [60], *sputtering* [61], deposición por láser [62], *electro-spark* [63], etc.

CAPÍTULO III: **DESARROLLO EXPERIMENTAL**

3.1 MATERIALES DE SUBSTRATO UTILIZADOS.

En este proyecto se ha estudiado la deposición de revestimiento sobre la aleación Ti-6Al-4V con composición Ti-6% at² Al-4% at V. Dos tipos de materiales se utilizaron:

- Ti-6Al-4V laminado.
- Ti-6Al-4V pulvimetalúrgico. En este caso ha sido necesaria la mezcla, compactación y sinterización del polvo de dicho material.

3.1.1 PREPARACIÓN DEL SUBSTRATO DE Ti-6Al-4V PULVIMETALÚRGICO.

La compactación del polvo de Ti-6Al-4V fue el primer paso en la preparación de las probetas por vía pulvimetalúrgica. Se realizó por medio de una prensa uniaxial de simple efecto, aplicando una presión de 600 MPa. El lubricante empleado entre matriz y probeta fue estearato de zinc. La geometría y dimensiones obtenidas se muestran en la figura 3.1.

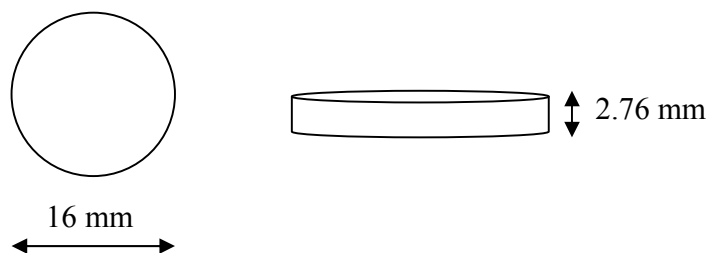


Figura 3. 1 Geometría y dimensiones de las probetas.

Decir que las dimensiones mostradas en la figura anterior corresponden al valor medio de las probetas obtenidas.

² at: atómico.

Una vez listas, se colocaron en una barquilla y se introdujeron en un horno de alto vacío. Se procuró colocar la barquilla lo más centrada posible dentro del horno para evitar posibles efectos en las muestras debido a gradientes térmicos.

Posteriormente, se programó el ciclo térmico con una rampa de calentamiento de 5°C/min hasta 1200°C, mantenimiento a temperatura de sinterizado durante 120 minutos y enfriamiento del horno a 5°C/min hasta alcanzar la temperatura ambiente. Una vez finalizado el proceso de sinterizado, se procedió a la extracción de las probetas y limpieza de las mismas por medio de acetona en el ultrasonidos.

3.1.2 DESBASTE DE LAS PROBETAS.

Una vez obtenidas las probetas sinterizadas se procede a su desbaste mediante papel abrasivo de carburo de silicio. Los grados de desbaste se realizaron con papel de SiC con tamaño de grano de grados 180, 320, 600 y 1200. Desbastes gruesos corresponden a valor 180 de papel abrasivo y desbaste finos a 1200.

3.2 REVESTIMIENTO DE LOS SUBSTRATOS.

3.2.1 PREPARACIÓN DE MEZCLAS PARA EL REVESTIMIENTO.

Para conseguir el revestimiento de las probetas de titanio, se elaboraron dos tipos de mezcla, cada una de ellas con la siguiente composición:

- 3% wt NH_4Cl , 20% wt de B_4C y 77% wt de Al_2O_3 .
- 3% en wt de NH_4Cl , 20% wt de B y 77% wt de Al_2O_3 .

El activador utilizado fue NH_4Cl , como fuente de boro se utilizó B y B_4C y como material inerte Al_2O_3 .

Una vez preparadas las cantidades adecuadas, la homogenización de la mezclas se realizó a través de una túbula (mecanismo giratorio en varios ejes), necesitando una hora para cada mezcla.

3.2.2 REVESIMIENTO DE LAS PROBETAS.

El revestimiento de las probetas de titanio con las dos mezclas anteriormente citadas, se realizó en un horno de mufla. Este tipo de hornos permiten realizar ensayos térmicos a muy altas temperaturas, así como tratamientos en investigación de materiales y en una gran variedad de sectores industriales.

Se introdujeron las probetas en una vasija de alúmina, cubriéndose gradualmente con la mezcla a revestir (3% wt³ NH₄Cl, 20% wt B₄C y 77% wt de Al₂O₃ para el primer experimento o 3% wt NH₄Cl, 20% wt B y 77% wt de Al₂O₃ para el segundo). Una vez recubiertas, se colocaron en la parte superior probetas de titanio puro denominadas “mártires”, con el fin de captar la mayor cantidad posible de oxígeno presente en la mezcla. Posteriormente, se introdujo la vasija en la mufla.

El gas inerte utilizado en el proceso fue argón. Durante diez minutos se estableció un caudal de entrada de 3l/min para purgar posibles gases existentes. Pasados los diez minutos, se fijó el caudal a 2l/min.

A continuación, se programó en ciclo térmico con una rampa de calentamiento a 10°C/min hasta 100 °C y un mantenimiento de 1h, seguido de un calentamiento a 10°C/min hasta 950 y mantenimiento durante 6h, terminando con un enfriamiento a 50° C/min hasta temperatura ambiente.

³ wt: weight.

3.3 CÁLCULOS DE THERMO-CALC.

Se pretenden realizar simulaciones termodinámicas sobre el tipo de recubrimiento que se va a constituir. Para obtener estas simulaciones se hace uso del programa *Thermo-Calc*. Dicho programa trabaja sobre cálculos termodinámicos previamente obtenidos, considerando sistemas en equilibrio sin tener en cuenta la cinética química de las reacciones ni estados de no equilibrio.

Los cálculos se realizaron a una temperatura de 1225 K y una presión de 101325 Pa, similares al proceso experimental llevado a cabo. Por simplicidad, se utilizó Ti en vez de Ti-6Al-4V y no se tuvo en cuenta al Al_2O_3 en los cálculos, pues su intervención se considera nula en el proceso de formación del recubrimiento. Se hizo uso de las bases de datos *SSOL4* y *SSUB4* para las simulaciones.

3.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.

3.4.1 DENSIDAD Y POROSIDAD.

La densidad después de haber realizado el desbaste se obtuvo por medio de tres métodos: picnómetro, principio de Arquímedes e impregnación en aceite. Estas densidades se utilizarán para calcular la porosidad cerrada, abierta y total de las probetas, cuya explicación se mostrará en la sección 4.1.2 del presente proyecto.

Método del Picnómetro.

El picnómetro es un dispositivo que permite obtener la densidad cerrada de forma precisa y directa. Se utilizó un picnómetro de helio. Para la toma de medidas se realizó una calibración previa del equipo, midiéndose la cavidad interior vacía donde se introdujeron las muestras.

Una vez obtenidos los valores de densidad cerrada se calculó la porosidad cerrada de las muestra a través de la siguiente expresión:

$$p_{\text{cerrada}}(\%) = \left(1 - \frac{\rho_{\text{cerrada}}}{\rho_{\text{mat}}}\right) \cdot 100$$

Ecuación 3.1 Fórmula de porosidad cerrada.

Donde:

p_{cerrada} = Porosidad cerrada medida por medio del método del picnómetro de helio.

ρ_{cerrada} = Densidad total de huecos cerrados en material (g/cm^3).

ρ_{mat} = Densidad del Ti-6Al-4V (4.42 g/cm^3).

Método de impregnación en aceite

Este método permite medir la densidad abierta de las muestras. Para ello, se sumergieron las probetas en aceite convencional y a continuación se realizó vacío para conseguir la inclusión del aceite dentro de las probetas. El proceso de impregnación finalizó cuando el aceite dejó de burbujear. Finalmente se pesaron las probetas impregnadas.

Los valores de densidad abierta se obtuvieron a partir de la siguiente expresión:

$$\rho_{\text{abierta}} = \frac{M}{\left(\frac{M_{\text{aceite}} - M_{\text{agua}}}{\rho_{\text{agua}}}\right)}$$

Ecuación 3.2 Fórmula de densidad de poros abiertos.

Donde:

ρ_{abierta} = Densidad abierta de las probetas.

M = Peso inicial de la probeta (g).

M_{aceite} = Peso de la probeta impregnada de aceite (g).

M_{agua} = Peso de la probeta impregnada de aceite sumergida en agua (g).

ρ_{agua} = Densidad del agua destilada (0.9980 g/cm^3 a 20°C).

ρ_{lac} = Densidad de la laca (0.91 g/cm^3).

De nuevo se necesita conocer la densidad de poros abiertos para determinar la porosidad abierta.

Ésta se obtuvo a partir de la siguiente ecuación:

$$p_{abierto}(\%) = \left(1 - \frac{\rho_{abierto}}{\rho_{mat}}\right) \cdot 100$$

Ecuación 3.3 Fórmula de porosidad abierta.

Donde:

$p_{abierto}$ = Porosidad abierta.

$\rho_{abierto}$ = Densidad total de poros abiertos en el material (g/cm^3).

ρ_{mat} = Densidad del Ti-6Al-4V (4.42 g/cm^3).

Método del Principio de Arquímedes

Para medir la densidad total de las probetas por el principio de Arquímedes, inicialmente se pesaron en seco, a continuación se recubrieron con laca o pintura sellante y una vez secas se volvieron a pesar; por último se pesaron sumergidas en agua.

La densidad total de huecos en el material se obtuvo a través de la ecuación 3.4 y los correspondientes valores de porosidad total a través de la ecuación 3.5.

$$\rho_{total} = \frac{M}{\left(\frac{M_{lac} - M_{agua}}{\rho_{agua}}\right) - \left(\frac{M_{lac} - M}{\rho_{lac}}\right)}$$

Ecuación 3.4 Fórmula de densidad, principio de Arquímedes.

Donde:

ρ_{total} = Densidad total de las probetas.

M = Peso inicial de la probeta (g).

M_{lac} = Peso de la probeta lacada (g).

M_{agua} = Peso de la probeta lacada sumergida en agua (g).

ρ_{agua} = Densidad del agua destilada (0.9980 g/cm^3 a 20°C).

ρ_{lac} = Densidad de la laca (0.91 g/cm^3).

$$p_{total}(\%) = \left(1 - \frac{\rho_{total}}{\rho_{mat}}\right) \cdot 100$$

Ecuación 3.5 Fórmula de porosidad total.

Donde:

p_{total} = Porosidad total.

ρ_{total} = Densidad total de huecos en material (g/cm^3).

ρ_{mat} = Densidad del Ti-6Al-4V (4.42 g/cm^3).

3.4.2 ENSAYO DE RUGOSIDAD.

Para la medida experimental de la rugosidad de las probetas desbastadas, se hizo uso de un rugosímetro de palpador mecánico. Dicho instrumento, amplifica la señal generada por un palpador que recorre a lo largo de una línea recta las irregularidades de la pieza a estudiar [64].

3.4.3 ANÁLISIS DE LA VARIANZA O ANOVA.

Por medio del modelo estadístico Anova (o análisis de de la varianza), se estudió el efecto que sobre una variable de interés cuantitativa (rugosidad o tipos de porosidad), ejercía un factor o variable cualitativa (desbaste realizado sobre las probetas), cuyos resultados se muestran en la sección 4.1.1 y 4.1.2 del presente proyecto.

Para explicar de manera simplificada este modelo estadístico se presenta el siguiente caso:

Se pretende estudiar si el grado de desbaste (variable cualitativa) llevado a cabo sobre las probetas, influye sobre el valor de rugosidad (variable cuantitativa). El primer paso en el estudio consiste en hallar la media de rugosidad para cada tipo de desbaste, es decir, la media de los valores de rugosidad con desbaste 180, la media de valores de rugosidad con desbaste 320,..., así hasta desbaste 1200. A continuación, el modelo Anova compara las medias obtenidas entre un grupo de desbaste y otro: media de rugosidad de desbaste 180 con desbaste 320, y así con todas. Si se obtiene que las medias de rugosidad son iguales para cada nivel desbaste, quiere decir que el propio factor desbaste no es influyente en la variable rugosidad, puesto que tenemos los mismos valores de rugosidad en todos los desbastes (180, 320, 600 y 1200).

No obstante, la formulación correcta del modelo Anova 1 se expresa como [65].

$$y_{ij} = \mu_i + e_{ij} \quad i=1...4 \quad j=1...3$$

El subíndice i denota el grupo (desbaste 180, 320, 600 o 1200) y la j el número de la muestra. Por otro lado y_{ij} indica la observación j -ésima del grupo i (valor de rugosidad para cada grupo de desbaste), μ_i la media de cada grupo (media de rugosidad para cada tipo de desbaste) y e_{ij} el error asociado a cada observación. Además se plantean dos hipótesis:

1. Considerar que todas las medias son iguales y por tanto el factor desbaste no influye, denominada hipótesis nula o H_0 :

$$H_0: \mu_{180} = \mu_{320} = \mu_{600} = \mu_{1200}.$$

2. Considerar que al menos un par de medias son distintas y por tanto el factor desbaste sí influye, denominada hipótesis alternativa o H_1 :

$$H_1: \text{al menos un par de medias distintas, } \mu_i \neq \mu_j.$$

Para obtener los resultados de este modelo, se hace uso del programa estadístico *Statgraphics*. Éste permitía obtener de manera directa los resultados del análisis por medio de una tabla (tabla Anova). En esta tabla, si el parámetro p -valor era inferior a 0.05 se rechazaba la hipótesis nula (igualdad de medias) y se puede afirmar que el factor desbaste sí influye en la rugosidad. Un p -valor inferior al 0.05 indica que se puede asegurar que los resultados son correctos (medias distintas) con una probabilidad superior al 95 %.

3.4.4 DIFRACCIÓN DE RAYOS X.

La Difracción de Rayos X (DRX) se realizó con un equipo *PHILIPS X PERT*, con ánodo de cobre como fuente emisora, utilizando una tensión de 40 kV y una corriente de 40 mA. El intervalo de barrido del ángulo de difracción (2θ) fue entre 20 y 100°, utilizando pasos de 0.005°.

3.4.5 PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS PARA SU CARACTERIZACIÓN.

Para la preparación de las probetas se siguió el siguiente procedimiento:

- Se aplicó a las muestras una capa de Ni con el EDGEMET KIT suministrado por BUEHLER para protegerlas durante la preparación metalográfica.
- Se procedió al corte transversal de las probetas niqueladas a bajo número de revoluciones utilizando un disco de diamante.
- Se embutieron las probetas seccionadas en resina epoxi conductora.
- Se realizó un desbaste sucesivo de las probetas embutidas con papel abrasivo de diferente grado siguiendo la siguiente secuencia: 180, 320, 400, 600 y 1200.
- Se pulieron las muestras con pasta de alúmina de 0.3 y 0.1 μm para posibilitar la observación al microscopio.

3.4.6 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB).

La Microscopía Electrónica de Barrido (MEB o SEM, *Scanning Electron Microscopy*), se utilizó para la evaluación cristalográfica de superficies preparadas.

El equipo MEB empleado fue un *PHILLIPS XL-30* con EDAX integrado. Se realizaron microanálisis semicuantitativos utilizando energía dispersiva de rayos-X (EDS) a un voltaje entre 10 y 20 kV. Es necesario mencionar que la identificación de boro a través de este MEB resultó complicada debido al reducido peso atómico del boro, pues su captación se encuentra dentro de los límites de calibración del microscopio.

También se hizo uso de un *MEB XL-30 ESEM. FEI PHILLIPS* con detector EDX capaz de detectar boro.

CAPÍTULO IV: **RESULTADOS**

4.1 CARACTERIZACIÓN DE LA SUPERFICIE A RECUBRIR.

4.1.1 RUGOSIDAD.

La rugosidad es la medida de la textura de una superficie. Se cuantifica por medio de las desviaciones verticales de la superficie respecto a su modelo ideal plano [64]. Si las desviaciones son altas la superficie se considera rugosa, si las desviaciones son suaves se considera poco rugosa.

En el presente proyecto, se ha realizado el desbaste de probetas por medio de papel abrasivo de CSi de diferente grado: 180, 320, 600 y 1200; en este estudio también se incluyen probetas laminadas. Se pretende buscar relaciones entre los compuestos de recubrimiento formados en los experimentos con B₄C y B con el tipo de desbaste llevado a cabo.

Un primer análisis consistiría en estudiar cómo influye el factor desbaste sobre valores de rugosidad. A priori se podría pensar que desbastes gruesos darían lugar a valores altos de rugosidad, mientras que desbastes finos proporcionarían valores bajos.

Para corroborar estas hipótesis se propone un modelo de análisis de la varianza de un sólo factor: Anova 1. Los modelos Anova están indicados para estudios en los que se dispone de pocos experimentos, debido al elevado coste en tiempo y dinero que suponen. Por tanto, se desea conocer si el factor desbaste influye en la rugosidad.

Los parámetros más significativos de rugosidad son Rz, y Ra. A continuación se muestran los análisis Anova 1 para Rz y Ra.

Rz

Comenzamos el estudio con Rz, media de los valores absolutos de los picos más altos y los valles más bajos.

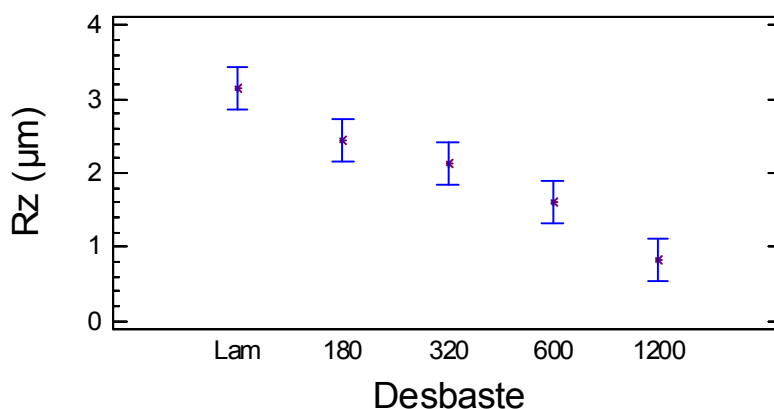
Los resultados del modelo Anova 1 para Rz se muestran en la tabla 4.1

Tabla ANOVA para Rz según Desbaste

Análisis de la Varianza					
Fuente	Sumas de cuad.	Gl	Cuadrado Medio	Cociente-F	P-Valor
Entre grupos	6.12188	4	1.53047	30.76	0.0010
Intra grupos	0.248744	5	0.0497487		
Total (Corr.)	6.37062	9			

Tabla 4.1 Tabla Anova para Rz según desbaste.

Como el p-valor de la tabla anterior es inferior a 0.05, existe diferencia estadísticamente significativa entre las Rz medidas de un nivel de desbaste a otro con un nivel de confianza al 95.0 %. Podemos decir que el factor desbaste sí influye en el valor de Rz.

**Figura 4. 1 Gráfico de medias Rz vs desbaste.**

A partir de la figura 4.1 se puede ver claramente que el valor más alto de Rz aparece en probetas laminadas, decayendo su valor a medida que aumenta el nivel de desbaste.

Ra

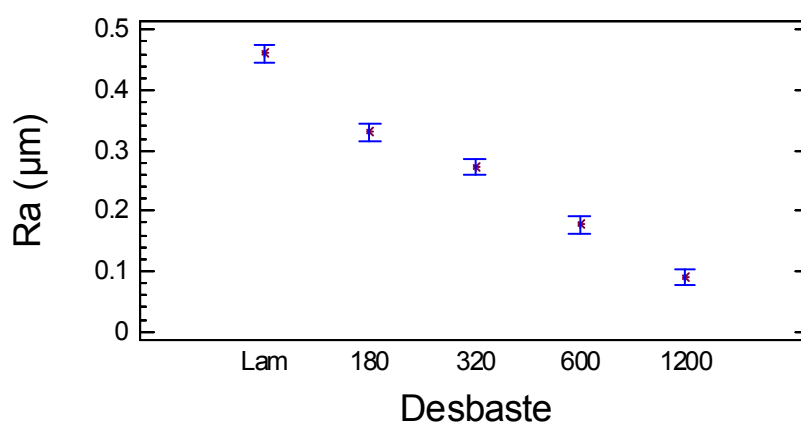
Ra supone la media aritmética de los valores absolutos de las desviaciones del perfil. Se realiza un estudio similar al de Rz. De nuevo se propone un modelo Anova de un factor, mostrando los resultados a continuación.

Tabla ANOVA para Ra según Desbaste

Análisis de la Varianza					
Fuente	Sumas de cuad.	Gl	Cuadrado Medio	Cociente-F	P-Valor
Entre grupos	0.162138	4	0.0405344	329.21	0.0000
Intra grupos	0.000615625	5	0.000123125		
Total (Corr.)	0.162753	9			

Tabla 4.2 Tabla Anova para Ra según desbaste.

En este caso, el p-valor es inferior a 0.05 por lo que existe diferencia estadísticamente significativa entre los valores medidos de Ra de un nivel de desbaste a otro. Puede decirse que el factor desbaste sí influye en el valor de Ra.

**Figura 4. 2 Gráfico de medias Ra vs desbaste.**

En la figura 4.2 puede comprobarse que el valor más alto de Ra se encuentra para probetas lamidas, disminuyendo su valor a medida que aumenta el nivel de desbaste.

Para completar el estudio de rugosidad, se tomaron imágenes superficiales de las probetas sinterizadas con diferente grado de desbaste, obtenidas por medio del MEB.

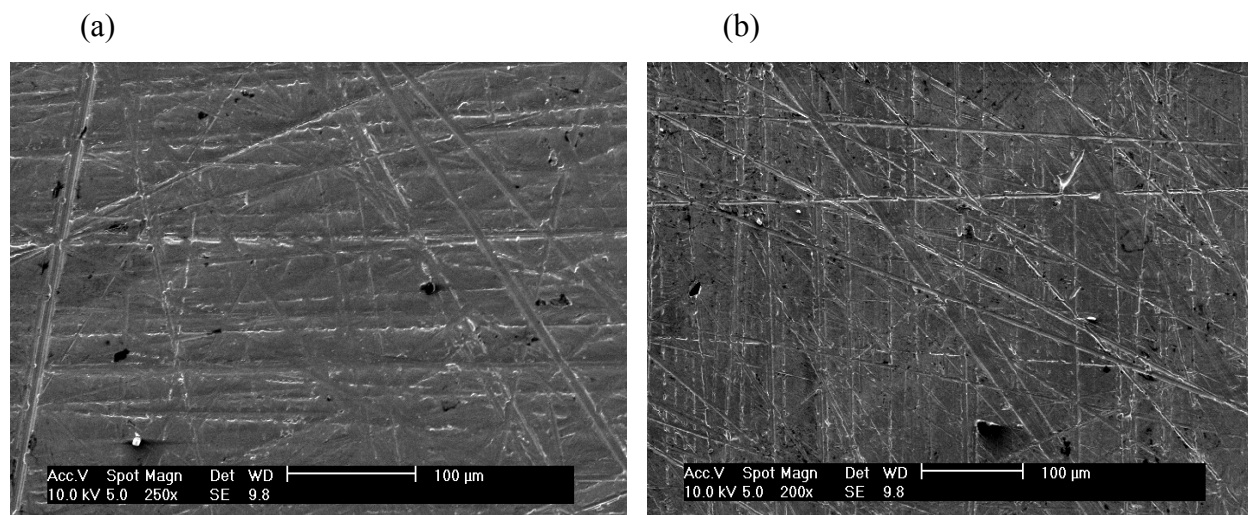


Figura 4. 3 Superficie de Ti-6Al-4V pulvimetalúrgico sinterizado a 1200 ° C y desbaste con papel de lija de SiC de tamaño de grano: (a) 180. (b) 320.

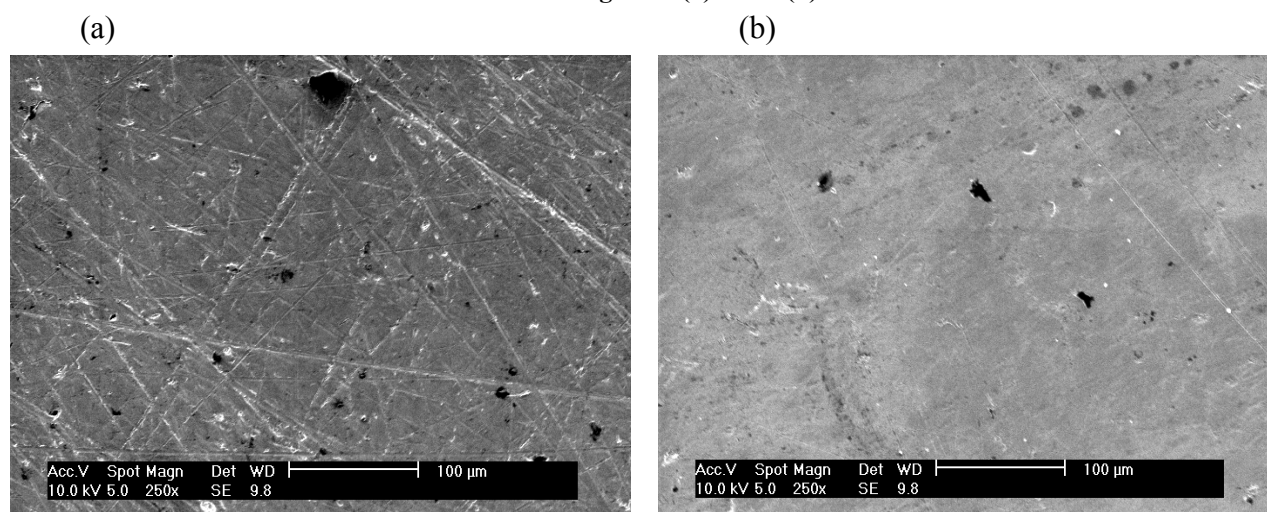


Figura 4. 4 Superficie de Ti-6Al-4V pulvimetalúrgico sinterizado a 1200 ° C: y desbaste con papel de lija de SiC de tamaño de grano: (a) 600. (b) 1200.

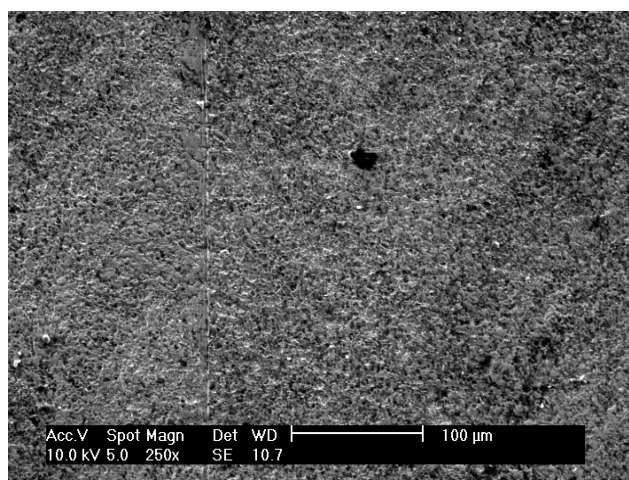


Figura 4. 5 Superficie de Ti-6Al-4V laminada.

Atendiendo a las figuras 4.3-4.4, puede verse como el grosor del rayado va disminuyendo hasta casi desaparecer en la 4.4 (b). La diferencia es más significativa en esta última figura pues prácticamente carece de rayado, mostrando una estructura prácticamente pulida. Las partículas negras presentes se corresponden con suciedad de las muestras. Por otro lado, la superficie de una probeta laminada mostrada en la figura 4.5 resulta totalmente diferente, presentado un aspecto casi granular.

4.1.2 DENSIDAD Y POROSIDAD.

La porosidad se define como el volumen ocupado de los espacios vacíos por unidad de volumen de un material. Admite ciertas matizaciones: porosidad total, cerrada y abierta [66]. De acuerdo con las características de los espacios vacíos contemplados, pueden considerarse otros tipos de porosidad como porosidad cerrada, accesible a un determinado fluido, comunicada, efectiva para un determinado comportamiento, etc. Una representación de tipos de porosidad se muestra a continuación.

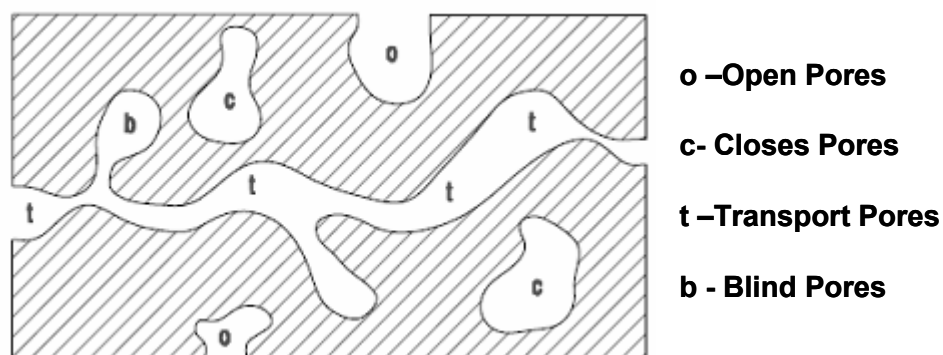


Figura 4. 6 Tipos de porosidad [66].

En el presente proyecto se realiza el estudio de porosidad cerrada, abierta y total de las probetas sinterizadas. A continuación se definen estos parámetros y se muestran los resultados obtenidos. Reseñar que sólo se estudió la porosidad de probetas de Ti-6Al-4V obtenidas por vía pulvimetalúrgica. Las fórmulas empleadas para el cálculo de densidades y porosidades fueron mostradas en la sección 3.4.1.

4.1.2.1 POROSIDAD CERRADA.

La porosidad cerrada se define como el volumen total de huecos cerrados o no accesibles por unidad de volumen de un material [67]. Debe calcularse a través de la densidad de huecos totales cerrados y la del material.

Los valores de porosidad cerrada de las probetas desbastadas se muestran a continuación:

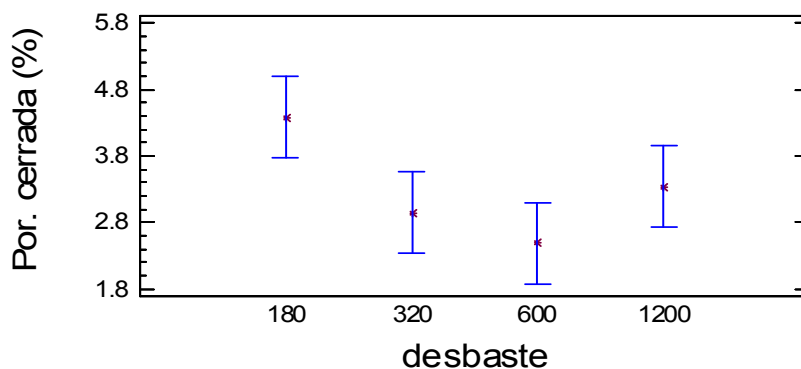


Figura 4. 7 Gráfico de medias de porosidad cerrada vs desbaste.

A partir de la figura 4.7, se comprueba que existe mayor porosidad cerrada para desbaste 180 y menor para 600. Las varianzas de cada grupo resultan bastante similares.

Un estudio relevante sería conocer si el grado de desbaste influye sobre la porosidad cerrada. Para ello se propone un modelo Anova de un factor, cuyos resultados se muestran en la tabla 4.3:

Tabla ANOVA para Por_cerrada según desbaste

Análisis de la Varianza					
Fuente	Sumas de cuad.	Gl	Cuadrado Medio	Cociente-F	P-Valor
Entre grupos	5.83984	3	1.94661	4.57	0.0380
Intra grupos	3.40396	8	0.425495		
Total (Corr.)	9.2438	11			

Tabla 4. 3Tabla Anova para porosidad cerrada según desbaste.

Como el p-valor de la tabla 4.3 es inferior a 0.05, hay diferencia estadísticamente significativa entre las medias de porosidad cerrada entre desbastes. Por tanto, el factor desbaste sí que influye en la porosidad cerrada.

4.1.2.2 POROSIDAD ABIERTA.

La porosidad abierta, también conocida como porosidad accesible o comunicada, se define como el volumen de poros abiertos o comunicados entre sí y con el exterior por unidad de volumen de material [67].

La porosidad abierta suele determinarse por métodos experimentales, introduciendo fluidos en los poros y cuantificando su volumen. En este proyecto, el fluido utilizado ha sido aceite.

En el presente proyecto solamente cuatro probetas han sido impregnadas en aceite. Este tipo de ensayo implica la pérdida de la probeta para la realización de estudios posteriores (Rayos-X y SEM, por ejemplo). Las conclusiones acerca de porosidad abierta calculada por medio de impregnación en aceite no nos pueden dar resultados fehacientes acerca de la influencia del desbaste sobre la porosidad abierta. No obstante, nos pueden dar una idea.

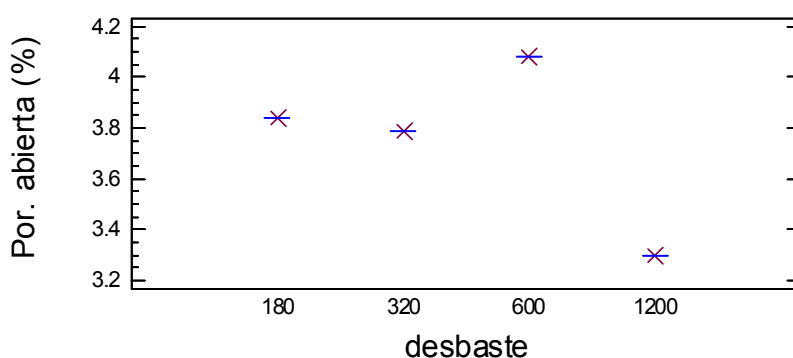


Figura 4. 8 Porosidad abierta vs desbaste.

La figura anterior nos muestra que el valor máximo de porosidad abierta se encuentra para desbaste 600 y el menor para 1200, de entre las cuatro probetas impregnadas, una por desbaste.

4.1.2.3 POROSIDAD TOTAL.

La porosidad total se define como el volumen total de huecos por unidad de volumen total de un material. Deben contabilizarse todos los espacios vacíos presentes: abiertos y cerrados, accesibles y no accesibles [67].

La porosidad total es, por definición, el máximo valor de porosidad que presenta un material. En el caso ideal de que todos sus poros estén conectados con el exterior de la muestra, la porosidad total y la porosidad abierta coinciden.

Los valores de porosidad obtenidos fueron los siguientes:

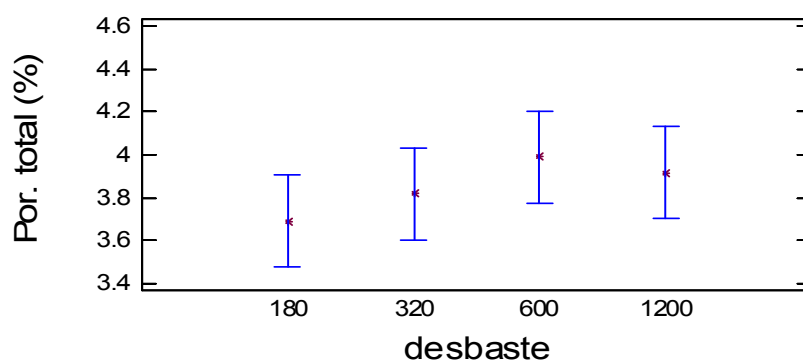


Figura 4. 9 Gráfico de medias de porosidad total vs desbaste.

Al igual que con la porosidad cerrada, se desea conocer si el factor desbaste influye de manera significativa sobre la porosidad total de las probetas. Para ello se propone un modelo Anova de un factor, mostrando los resultados del análisis en la tabla 4.4

Tabla ANOVA para Por_total según desbaste

Análisis de la Varianza					
Fuente	Sumas de cuad.	Gl	Cuadrado Medio	Cociente-F	P-Valor
Entre grupos	0.153042	3	0.051014	0.98	0.4499
Intra grupos	0.417392	8	0.052174		
Total (Corr.)	0.570434	11			

Tabla 4. 4Tabla Anova para porosidad total según desbaste.

Como el p-valor de la tabla 4.4 es superior a 0.05, no existen diferencias estadísticamente significativas entre las medias de porosidad total entre desbastes.

Aunque el gráfico mostrado en la figura 4.9 puede hacer pensar lo contrario, el contraste de rangos múltiple (diferencias de porosidad total entre parejas de desbaste) mostrado en la tabla 4.5 manifiesta de manera concisa que no existen diferencias significativas entre medias de porosidad total. Por tanto, el factor desbaste no influye en la porosidad total.

Contraste Múltiple de Rango para Por_total según desbaste

Método: 95.0 porcentaje LSD

desbaste	Frec.	Media	Grupos homogéneos
180	3	3.69031	X
320	3	3.81647	X
1200	3	3.91549	X
600	3	3.99195	X

Contraste	Diferencias	+/- Límites
180 - 320	-0.126161	0.430073
180 - 600	-0.301644	0.430073
180 - 1200	-0.225177	0.430073
320 - 600	-0.175483	0.430073
320 - 1200	-0.0990155	0.430073
600 - 1200	0.0764675	0.430073

* indica una diferencia significativa.

Tabla 4.5 Contraste de rangos múltiples entre medias de porosidad total.

4.1.2.4 COMPARATIVA DE POROSIDADES.

A continuación se representan las diferencias entre porosidad cerrada y total. En la figura 4.10 se representan las medias de los valores de porosidad cerrada y total obtenidos.

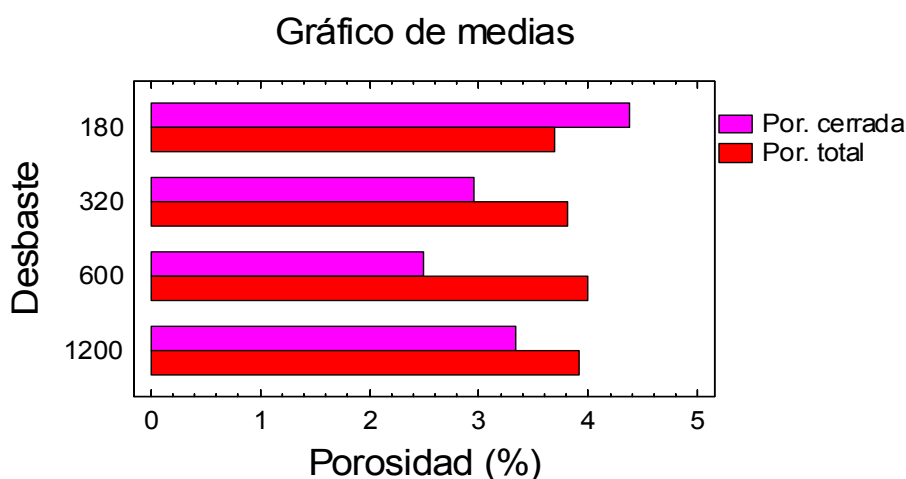


Figura 4.10 Gráfico de medias de porosidad cerrada y total para cada tipo de desbaste.

Como puede observarse en la figura anterior, la porosidad cerrada es menor a la total salvo para desbaste 180. Por definición la porosidad cerrada es menor a la total. Una posible causa de esta contradicción puede proceder del tipo de desbaste llevado a cabo. El hecho de realizar un desbaste grueso con papel abrasivo de tamaño de grano 180, puede dar lugar a una cantidad de porosidad abierta que no ha llegado a recubrirse correctamente en el proceso de lacado,

cuantificando un valor de porosidad total inferior a la real. La figura siguiente aclara mejor este punto de vista.

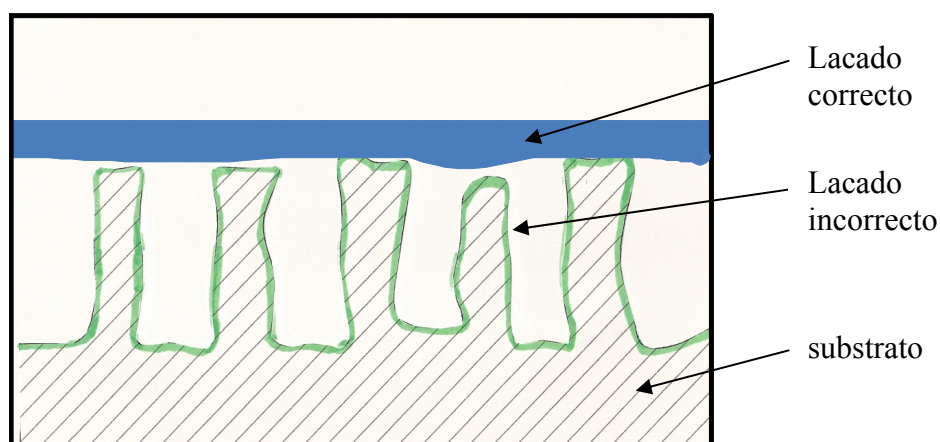


Figura 4. 11 Representación de porosidad abierta no recubierta por completo en el proceso de lacado, corte transversal de la superficie de la probeta.

En la figura 4.11 puede verse un llenado desigual de laca protectora en los huecos que forman parte de la porosidad abierta. Se cree que el lacado realizado sobre las probetas se corresponde con la parte pintada en verde, mientras que el lacado idóneo para medir de manera precisa la porosidad total debería haber sido el representado en azul.

Quizás este hecho influya en el estudio Anova mostrado en la tabla 4.4 ($p\text{-valor} > 0.05$).

Por otro lado, podemos considerar los valores de porosidad cerrada obtenidos por medio del picnómetro como correctos, pues se realizó una calibración previa de la cámara dónde se tomaron los datos.

A continuación se muestra la comparativa entre porosidad abierta (calculada por el método de Arquímedes) y total. Recordar que aquí sólo se dispone de cuatro probetas.

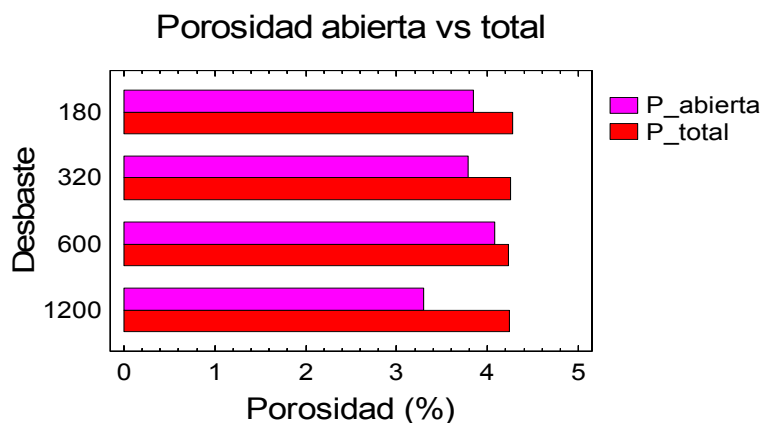


Figura 4. 12 Porosidad abierta vs total, impregnación en aceite.

Observando la figura 4.12 puede verse que la porosidad abierta es menor que la total, lo que verifica la teoría. También puede decirse que la menor porosidad abierta se encuentra para desbaste 1200 y la mayor para 600, de entre las probetas estudiadas.

4.2 ESTUDIO TERMODINÁMICO DEL PROCESO DE DIFUSIÓN USANDO TERMO-CALC.

En la sección 2.4 de este proyecto, se introdujo las ideas básicas del proceso de formación de recubrimiento por medio de *pack cementation*. En ella (ver figura 2.11), se mostraba como se formaba una capa de recubrimiento entre dos componentes a partir de un substrato denominado A y un componente denominado B, realizándose el proceso en dos pasos alternantes: difusión de átomos de A y B y reacción química de los mismos.

Estos conceptos suponen la base del proceso de formación de recubrimiento (con presencia de boro) para este proyecto. Por tanto, éste se rige por reacciones heterogéneas y por el proceso de difusión-reacción química de átomos.

Sin embargo existen una serie de diferencias con respecto el caso simplificado:

- En el proceso de formación de recubrimiento intervienen más de dos elementos: En el primer experimento realizado, los elementos involucrados son: Ti-6Al-4V (substrato), B₄C (metal donador de boro), NH₄Cl (activador) y Al₂O₃. En el segundo experimento,

los elementos presentes son: Ti-6Al-4V (substrato), B amorfo (metal donador de boro), NH_4Cl (activador) y Al_2O_3 .

- El recubrimiento final no estará constituido por una sola capa y composición sino por una multicapa de distintas composiciones.

Mostradas las diferencias del proceso de formación del recubrimiento sobre el substrato de Ti-6Al-4V, se pretende realizar simulaciones termodinámicas acerca de la composición del revestimiento que se va a constituir. No obstante, los resultados obtenidos pueden proporcionar una primera idea acerca de los compuestos formados en el proceso de recubrimiento por *pack cementation*, pudiendo variar estos resultados con los obtenidos experimentalmente.

Los elementos que constituyen el primer experimento son el substrato Ti-6Al-4V y un *pack* formado por 20 % wt B_4C y 3 % wt NH_4Cl , mientras que la mezcla del segundo experimento está constituida por 20% wt B y 3% wt NH_4Cl . A continuación se muestran las simulaciones realizadas.

4.2.1 GASES PRECURSORES EN PRESENCIA DE BORO.

En esta sección es importante recalcar la formación de gases precursores (en presencia de B) que darán lugar al proceso de formación del recubrimiento. Como puede verse en la figura 4.14 (a), inicialmente el activador (NH_4Cl) interacciona con el B_4C del primer experimento o bien con el B amorfo del segundo, para dar una serie de precursores que iniciarán el proceso difusivo-reacción química, figura 4.14 (b).

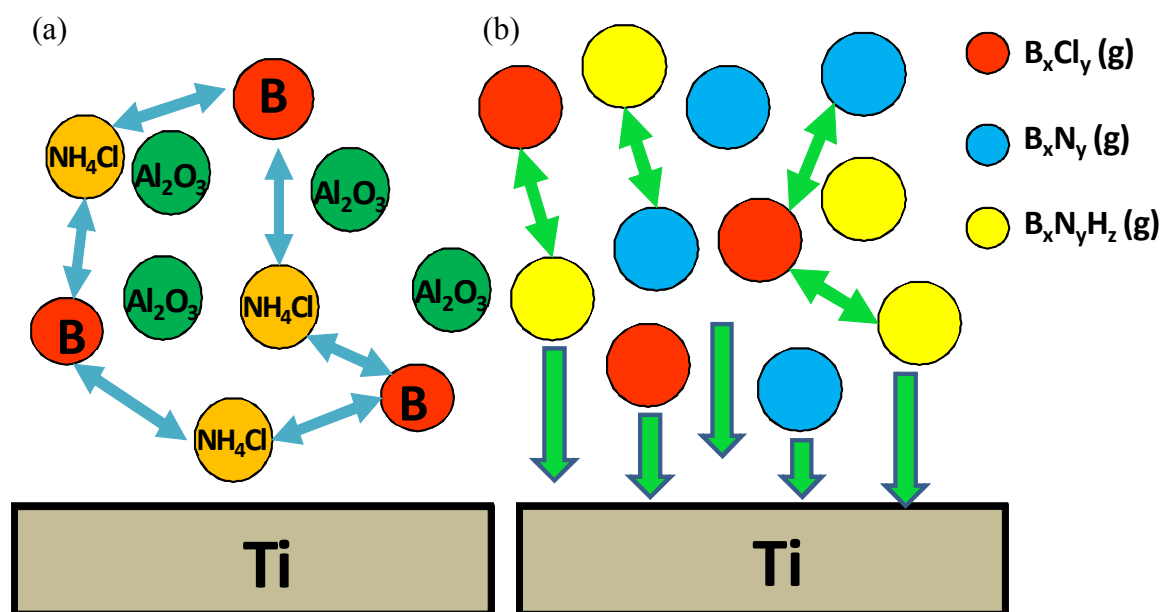


Figura 4. 13 (a) Interacción del activador (NH_4Cl) con los metales donadores de boro. (b) Formación de precursores del proceso recubrimiento por difusión.

Es necesario mencionar que la composición, tiempo de vida e interacción entre precursores se desconoce. Una vez que estos gases precursores están constituidos, se absorben por el sustrato, descomponiéndose y formando una fina capa de boro. A continuación el boro forma el recubrimiento por un proceso de difusión – reacción química con el sustrato. El proceso de difusión – reacción, puede ocurrir en la interfase del sustrato con el recubrimiento mediante la difusión de B hasta esta interfase o bien, puede ocurrir en la interfase entre el recubrimiento y la delgada capa de boro constituida por la descomposición de los gases precursores, mediante la difusión de Ti hasta esa interfase por medio del recubrimiento formado.

Una vez mostrado el mecanismo de formación de los gases precursores con presencia de boro, la primera simulación interesante consiste en determinar cuál es el porcentaje en peso necesario de NH_4Cl para originar estos gases precursores, que dan lugar al proceso difusivo de recubrimiento.

Las simulaciones mostradas en la figura 4.14 muestran como a partir de una cantidad inicial de 20 gr de B_4C o B (metales donadores de boro), se forman especies gaseosas termodinámicamente estables a medida que aumenta la cantidad activador (NH_4Cl) tales

como cloruros e hidruros de boro, amoniaco, HCl y Cl₂ (los tres últimos gases no son precursores del proceso de formación de recubrimiento con boro).

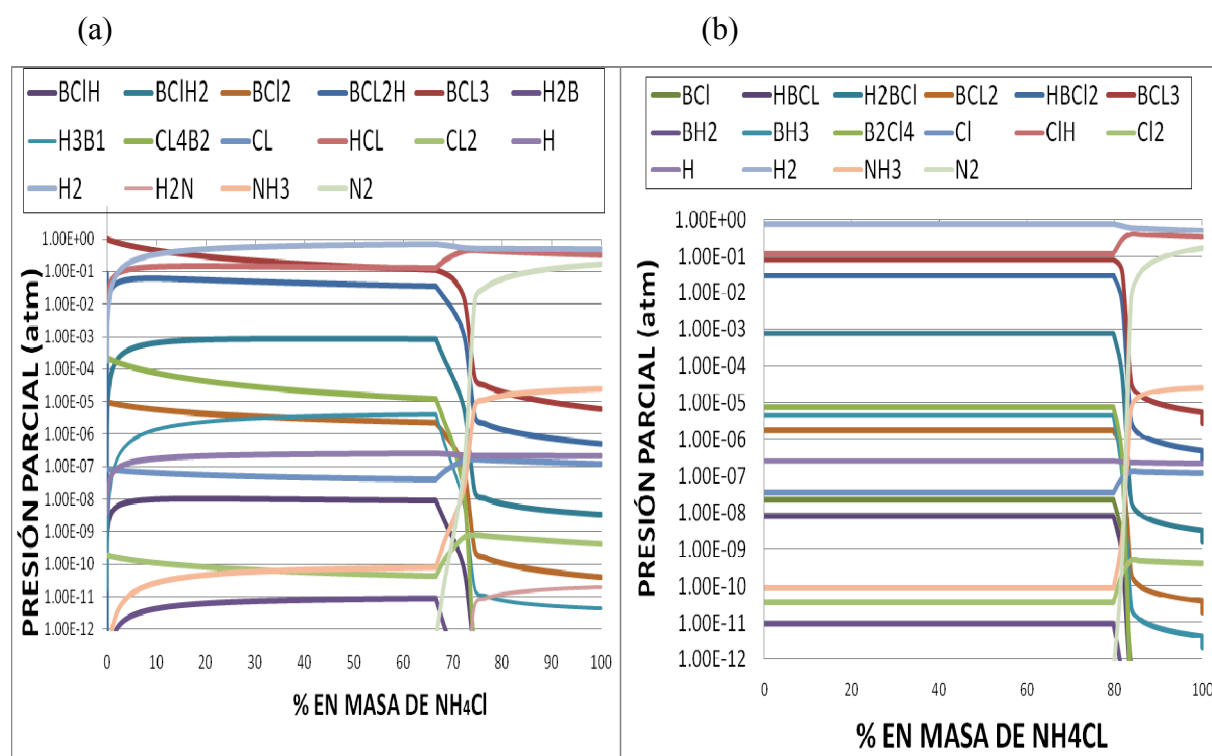


Figura 4. 14 Fracción de gases termodinámicamente estables por acción de NH₄Cl sobre: (a) B₄C. (b) B amorfo.

Por otro lado, puede decirse que la cantidad de activador del 3% en peso es suficiente para formar gases precursores con boro, pues a partir del 3% en peso de NH₄Cl no parece aumentar la presión parcial de gases precursores a medida que aumenta la cantidad de activador. Sólo a porcentajes muy altos de NH₄Cl (75% para B₄C y 83% para B) las presiones parciales de estos gases varían, si bien estos cálculos no son relevantes para el proceso actual.

4.2.2 FASES ESTABLES DEL RECUBRIMIENTO FORMADO.

La siguiente simulación pretende estimar qué tipo de fases estables pueden aparecer en el recubrimiento constituido. Para investigar las posibles fases formadas a lo largo de la sección transversal del recubrimiento a medida que nos alejamos de la superficie, se realizó un cálculo considerando que la cantidad de titanio aumentaba y la cantidad de metal donador

disponible (B_4C o B) disminuía. Podría decirse que a medida que el boro difunde y se transforma en nuevas fases, la cantidad de Ti presente va aumentando.

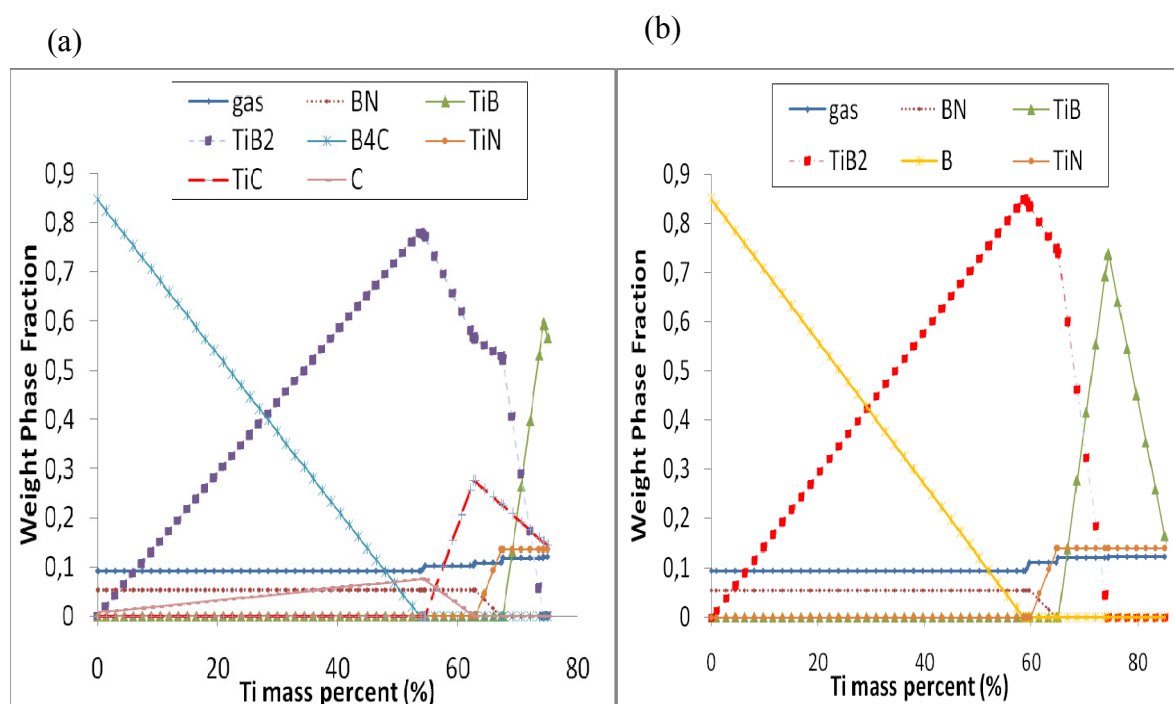


Figura 4. 15 (a) Fracción en peso de fases termodinámicamente estables constituidas para la mezcla 20% wt B_4C y 3% wt NH_4Cl . (b) Fracción en peso de fases termodinámicamente estables constituidas para la mezcla 20% wt B y 3% wt NH_4Cl .

En el caso de la de la mezcla de 20% wt B_4C y 3% wt NH_4Cl mostrada en la figura 4.15 (a), según la termodinámica, se observa como la fase TiB_2 llega a ser altamente estable a medida que aumenta la cantidad de Ti presente (alejándonos desde la superficie del recubrimiento hacia el interior del sustrato); la fase de BN también resulta estable. El metal donador (B_4C) se encuentra en exceso a partir del 55 % wt de Ti. Al seguir aumentando la cantidad de Ti aparecen nuevas fases estables, lo que sugiere que a medida que nos alejamos de la superficie del recubrimiento nuevas fases pueden aparecer. Es interesante notar la formación de fases como TiB , TiN , TiC o incluso C , termodinámicamente favorecidas por el metal donador (B_4C) a medida que nos alejamos de la superficie.

Para la mezcla de 20% wt B amorfo y 3% wt NH_4Cl mostrada en la figura 4.15 (b), el comportamiento es similar a la figura 4.18 (a). Se observa como la fase TiB_2 llega a ser altamente estable a medida que aumenta la cantidad de Ti, junto con la presencia de BN . Por otro lado, a partir del 60 % wt Ti el metal donador (B) se encuentra en exceso, apareciendo nuevas fases estables como TiN y TiB al aumentar la cantidad de Ti presente.

(a)

B ₄ C			
Fases estables	Rango existencia (% Ti)	Valor máximo	
		Fracción en peso	% Ti
TiB ₂	0 - 80	0.78	55
TiB	68 - 80	0.6	75
TiN	62 - 80	0.14	75-
TiC	55 - 80	0.28	63
BN	0-65	0.55	-

(b)

B			
Fases estables	Rango existencia (% Ti)	Máximo valor	
		Fracción en peso	% Ti
TiB ₂	0 - 80	0.84	59
TiB	65 - 80	0.74	75
TiN	60 - 80	0.14	75
BN	0-65	0.55	-

Tabla 4.6 (a) Resumen de la simulación 20% wt B₄C y 3% wt NH₄Cl. (b) Resumen de la simulación 20% wt B y 3% wt NH₄Cl.

A partir de los resultados mostrados en la tabla 4.6 podría decirse que el experimento constituido por 20% wt B y 3% wt NH₄Cl, fomenta una mayor deposición de compuestos con presencia de boro: un 7.59% más de TiB₂ y un 23.33% más TiB, con respecto al experimento formado por 20% wt B₄C y 3% wt NH₄Cl. Para el BN y TiN, los valores son prácticamente similares. Es necesario recordar que los resultados mostrados en esta sección, son una estimación inicial de los compuestos constituidos.

4.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES REVESTIDOS.

4.3.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS-X.

Se ha realizado el estudio de difracción de rayos-X de las probetas sinterizadas a 1200 °C y laminadas, con dos tipos de recubrimiento: mezcla formada por 20% wt B₄C, 3% wt NH₄Cl y 77% wt Al₂O₃; mezcla formada por 20% wt B, 3% wt NH₄Cl y 77% wt Al₂O₃.

Se han identificado los picos de difracción de los diferentes compuestos formados en la superficie de cada composición con los picos de difracción característicos de los distintos

compuestos. Los compuestos identificados en cada composición y desbaste se muestran en la siguiente tabla:

RAYOS-X SUPERFICIE		
Desbaste	3% wt NH ₄ Cl y 20% wt B ₄ C	3% wt NH ₄ Cl y 20% wt B
180	TiN, TiB ₂ , B ₄ C, BN y TiO ₂	TiN, TiB ₂ , TiO ₂
320	TiN, Ti ₂ N, TiB ₂ , B ₄ C y TiO ₂ .	TiB ₂
600	TiN, Ti ₂ N, TiB ₂ , B ₄ C y TiO ₂	TiN, TiB ₂ , Ti ₃ B ₄ , TiO ₂
1200	TiN, Ti ₂ N, TiB ₂ TiO ₂	TiN, TiB ₂ , BN, TiO ₂
Laminada	TiN, TiB ₂ , B ₄ C BN	TiN, TiB ₂ , BN, TiO ₂

Tabla 4.7 Compuestos identificados en la superficie de las probetas por medio de Difracción por Rayos-X.

En los resultados de los difractogramas se obtiene que para la mayor parte de las probetas estudiadas aparecen los compuestos TiN, TiB₂, BN y TiO₂.

Es necesario decir que la identificación de compuestos de boro en los difractogramas resulta difícil pues los picos formados poseen poca intensidad y pueden a veces parecer formar parte del ruido de las medidas. Debido a esto, se ha decidido representar los difractogramas de cada muestra por separado (ver ANEXO).

4.3.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO.

En este proyecto, la microscopía electrónica de barrido (MEB) se ha utilizado para tomar imágenes de la superficie de probetas de Ti-6Al-4V pulvimetalúrgicas y laminadas, además de los recubrimientos formados sobre este tipo de sustrato.

Para poder observar los recubrimientos constituidos se ha realizado un corte transversal sobre las piezas de titanio revestidas. En las zonas más interesantes observadas por medio del MEB se analizó la composición del material para verificar si realmente existe recubrimiento, si dicha formación está acorde con el modelo de *pack cementation* explicado y si existe alguna relación con el tipo porosidad y desbaste llevado a cabo.

ANÁLISIS CORTE TRANSVERSAL.

Los análisis transversales resultan muy útiles para analizar la capa exterior y medir su grosor. En este proyecto sólo se ha analizado el recubrimiento pues supone la parte más representativa del estudio. A continuación se muestran los resultados obtenidos de las muestras analizadas.

Recubrimiento obtenido con B_4C y desbaste con lija de SiC de tamaño de grano 180.

La figura 4.16 (a) muestra la sección transversal de un recubrimiento depositado sobre Ti-6Al-4V pulvimetalúrgico desbastado con papel abrasivo de SiC de grado 180, con una mezcla de 3% wt NH_4Cl y 20% wt B_4C como fuente de boro.

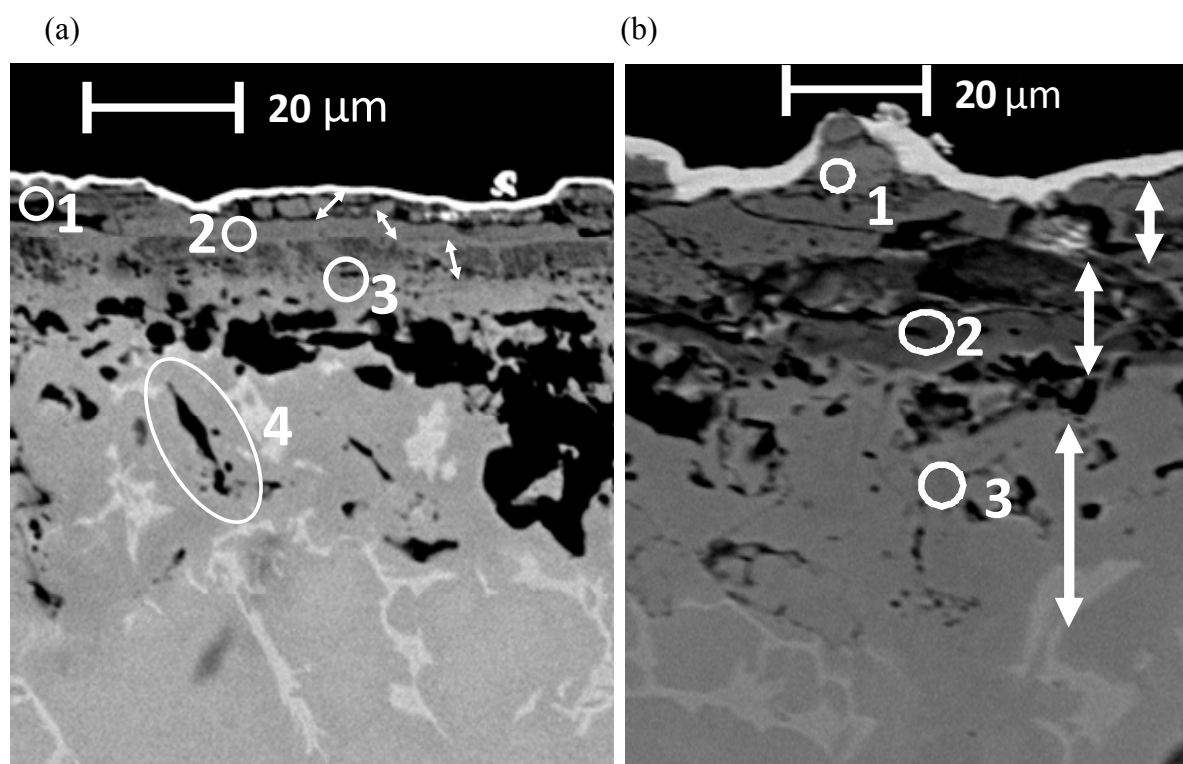


Figura 4.16 Sección transversal de Ti-6Al-4V pulvimetalúrgico sinterizado a 1200°C, recubierto durante 6h utilizando 3% wt NH_4Cl de activador y 20% wt B_4C de metal donador y con desbaste con lija de SiC de tamaño de grano: (a) 180. (b) 320.

En la figura 4.16 (a) pueden distinguirse varias zonas cuya composición se muestra en la tabla 4.8, analizada por *EDS*. Notar que la parte brillante exterior corresponde al Ni utilizado para proteger al recubrimiento durante la preparación metalográfica de la muestra. Debajo del Ni puede distinguirse una capa delgada y compacta de 3.5 – 4 µm de espesor, seguida de una oscura con microporosidad de 3 – 6 µm, a continuación otra compacta y clara de 3.5 µm,

seguida de una zona de porosidad gruesa con poros en forma de *whiskers* [68], que son estructuras identificadas por otros autores cuya forma característica se debe por la acción de TiB. En la parte inferior se identifica la estructura característica del sustrato de Ti-6Al-4V formada por regiones de fase α y $\alpha + \beta$ (más claras).

Capa	Punto	Elemento (% at)					Características de capa
		B	N	O	Al	Ti	
Exterior	1	27.38	37.07	-	0.35	35.19	Gris, grosor 3.5 – 4 μm . Zona superior más clara.
	2	18.59	33.84	-	8.79	38.77	
Intermedia	3	43.41	20.8	10.21	0.66	24.7	Oscura, grosor 3.5 – 4 μm .
Porosa	4	Sin análisis					Porosa, estructura tipo <i>whiskers</i> .

Tabla 4.8 Análisis de composición (EDS) y características del recubrimiento sobre Ti-6Al-4V pulvimetalúrgico (6h, 950°C, 3% wt NH_4Cl , 20% wt B_4C) y desbaste con lija de SiC de tamaño de grano 180.

Los resultados del análisis de composición por EDS mostrados en la tabla anterior, juntos con los resultados obtenidos mediante DRX muestran que la capa intermedia oscura (punto 3 figura 4.16 (a)) está constituida por TiB_2 , mientras que la capa superior compacta (punto 2 figura 4.16 (a)) se compone de TiN. Es significativa la presencia de O en la capa intermedia, denota la presencia de algún tipo de óxido.

Recubrimiento obtenido con B_4C y desbaste con lija de SiC de tamaño de grano 320.

La figura 4.16 (b) muestra la sección transversal de un recubrimiento depositado sobre Ti-6Al-4V pulvimetalúrgico con desbaste 320, bajo las mismas condiciones. La tabla 4.9 muestra el análisis de composición obtenido por EDS.

Se distinguen tres regiones: una exterior gris con un espesor de 4.5 μm algo fragmentada y microporosa (punto 1 figura 4.16 (b)), una capa intermedia oscura de 6.5 – 9.2 μm (punto 2 figura 4.16 (b)), seguida de otra más clara de 13 μm de espesor y porosa (punto 3 figura 4.16 (b)).

Capa	Punto	Elemento (% at)				Características de capa
		Ti	N	Al	Cl	
Exterior	1	58.13	38.43	3.44	-	Gris, grosor 4.5 μm , fragmentada y algo de microporosidad.
Intermedia	2	55.19	41.28	2.64	0.9	Oscura, grosor 6.5-9.2 μm
Interior	3	62.83	16.41	20.18	0.58	Clara, grosor de 13 μm , porosa.

Tabla 4.9 Análisis de composición (EDS) y características del recubrimiento sobre Ti-6Al-4V pulvimetalúrgico (6h, 950°C, 3% wt NH_4Cl , 20% wt B_4C) y desbaste con lija de SiC de tamaño de grano 320.

La capa exterior, intermedia e interior de la sección transversal de la figura 4.15 (b) (puntos 1, 2, 3) se compone de TiN, tal y como muestran los resultados obtenidos por EDS y por difracción de rayos-X. Es necesario mencionar que en esta muestra no se ha encontrado boro, a pesar de que el DRX mostraba la existencia de TiB_2 y BN. Esto puede ser debido a tres causas: el recubrimiento de Ni no ha realizado su labor de manera eficiente, el SEM ha sido incapaz de detectar la presencia de B o la influencia de la rugosidad o porosidad ha producido el desprendimiento de partes del recubrimiento constituidas con B.

Por otro lado, es significativa la identificación de pequeñas cantidades de Cl en los puntos 2 y 3 de la figura 4.15 (b). La presencia de pequeñas cantidades de halógenos puede ser perjudicial para las propiedades mecánicas de los recubrimientos, puesto que pueden reaccionar con óxidos presentes en el material, dando lugar a la formación de porosidad [69]. En las secciones vistas hasta ahora (figuras 4.15 (a) y 4.15 (b)), se comprueba la existencia de porosidad y en la tabla 4.8 se mostró la presencia de óxidos para el caso de la probeta desbastada con papel de lija de SiC de grano 180. La combinación de halógenos (como el Cl encontrado) y óxidos pueden dar lugar al desprendimiento del recubrimiento.

Recubrimiento obtenido con B_4C y desbaste con lija de SiC de tamaño de grano 600.

En la sección representada en la figura 4.17 (a) se realizó un desbaste de grado 600. Se observa que el Ni se encuentra desprendido o en muy poca cantidad. Se distinguen tres regiones: en la parte inferior una zona de porosidad gruesa de 24 μm de espesor, a continuación una capa microporosa de 11 μm y una capa exterior fragmentada de 4.5 μm . El níquel utilizado para proteger el recubrimiento en el proceso de corte se encuentra desprendido o en muy poca cantidad, por lo que es probable que no haya cumplido su función de proteger al recubrimiento durante la preparación metalográfica.

Capa	Punto	Elemento (% at)				Características de capa
		Ti	N	Al	V	
Exterior	1	68.21	31.03	0.77	-	Fragmentada y delgada, 4.5 μm de espesor.
Intermedia e inferior	2	73.41	23.3	2.84	0.46	Dos zonas: una capa superior oscura microporosa de 11 μm de espesor, otra inferior porosa de 24 μm de espesor.

Tabla 4.10 Análisis de composición (EDS) y características del recubrimiento sobre Ti-6Al-4V pulvimetalúrgico (6h, 950°C, 3%at NH_4Cl , 20%at B_4C) y desbaste con lija de SiC de tamaño de grano 600.

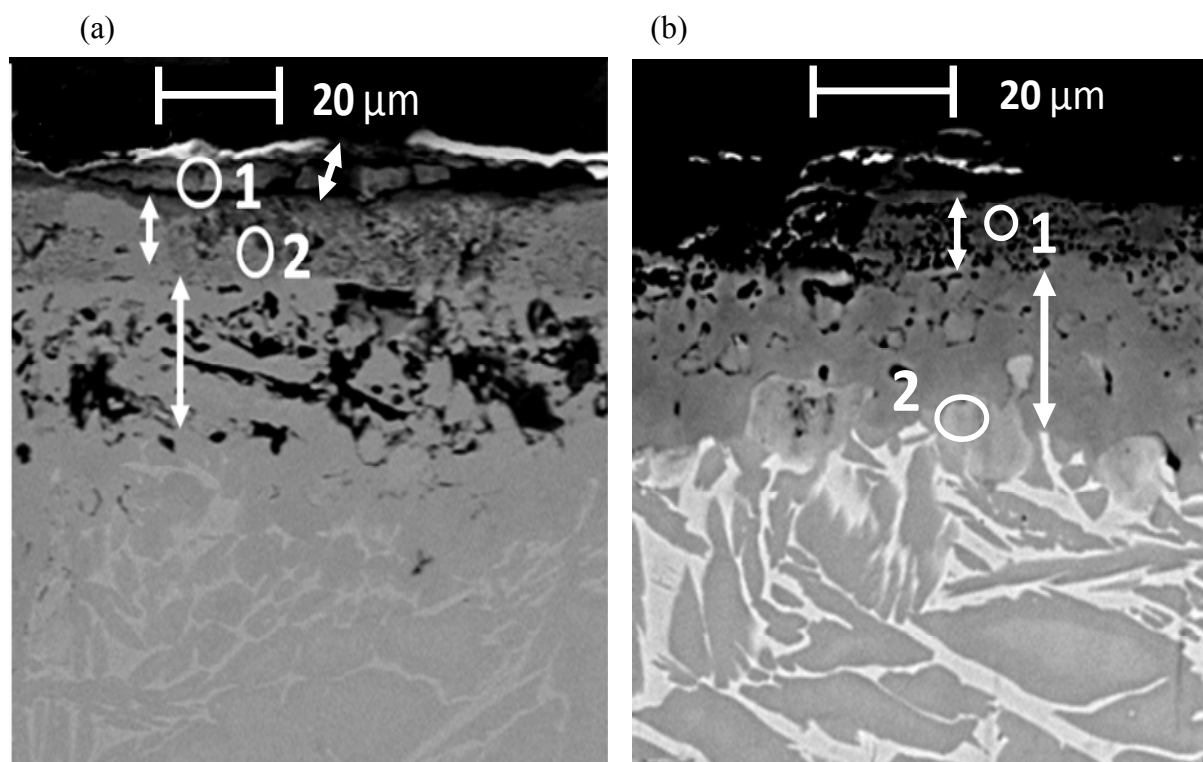


Figura 4.17 Sección transversal de Ti-6Al-4V pulvimetalúrgico sinterizado a 1200°C, recubierto durante 6h utilizando 3% wt NH_4Cl de activador y 20% wt B_4C de metal donador y desbaste con lija de SiC de tamaño de grano: (a) 600. (b) 1200.

Los resultados de composición mostrados en la tabla 4.10, junto con los resultados obtenidos por medio de rayos-X corroboran que la capa exterior e intermedia (puntos 1 y 2, figura 4.17 (a)) están constituidas por TiN, si bien la capa exterior se encuentra en parte fragmentada y desprendida. Para esta muestra tampoco se pudo identificar boro.

Recubrimiento obtenido con B_4C y desbaste con lija de SiC de tamaño de grano 1200.

La figura 4.17 (b) muestra el recubrimiento formado sobre Ti-6Al-4V pulvimetalúrgico, en la que se realizó un desbaste de grado 1200. Esta figura resulta bastante significativa pues muestra un desprendimiento casi total de la parte superior de recubrimiento. Apenas se observa la existencia de recubrimiento de Ni, por lo que no ha realizado su cometido de proteger al recubrimiento durante la preparación metalográfica. No obstante se identifican las siguientes regiones: sustrato en la parte inferior, isletas grises cerca del sustrato (punto 1 figura 4.17 (b)), una región compacta algo porosa de 20 μm y una capa exterior porosa desprendida de entre 8 y 10 μm (punto 2 figura 4.17 (b)).

Capa	Punto	Elemento (% at)					Características de capa
		Ti	N	Al	V	B	
Exterior	1	26.58	21.39	-	-	16	Oscura, grosor 8-10 μm .
Interior	2	23.77	13.89	2.47	0.13	59.31	Compacta y algo porosa, grosor 20 μm .

Tabla 4.11 Análisis de composición (EDS) y características del recubrimiento sobre Ti-6Al-4V pulvimetalúrgico (6h, 950°C, 3% wt NH_4Cl , 20% wt B_4C) y desbaste con lija de SiC de tamaño de grano 1200.

Los resultados obtenidos por medio de rayos-X junto el análisis de composición por EDS mostrados en la tabla anterior, muestran que los islotes grises cercanos al sustrato (punto 2 figura 4.17 (b)) están constituidos por TiB_2 , mientras que el recubrimiento desprendido en la capa más externa (punto 1 figura 4.17 (b)) se trata de TiN . Por otro lado, la ausencia de Al en la capa más externa demuestra que dicha región es recubrimiento constituido.

Recubrimiento obtenido con B_4C sobre sustrato laminado.

En la sección representada en figura 4.18 (a) muestra el recubrimiento depositado sobre Ti-6Al-4V laminado utilizando B_4C como metal donador. Se observa a primera vista una estructura más compacta.

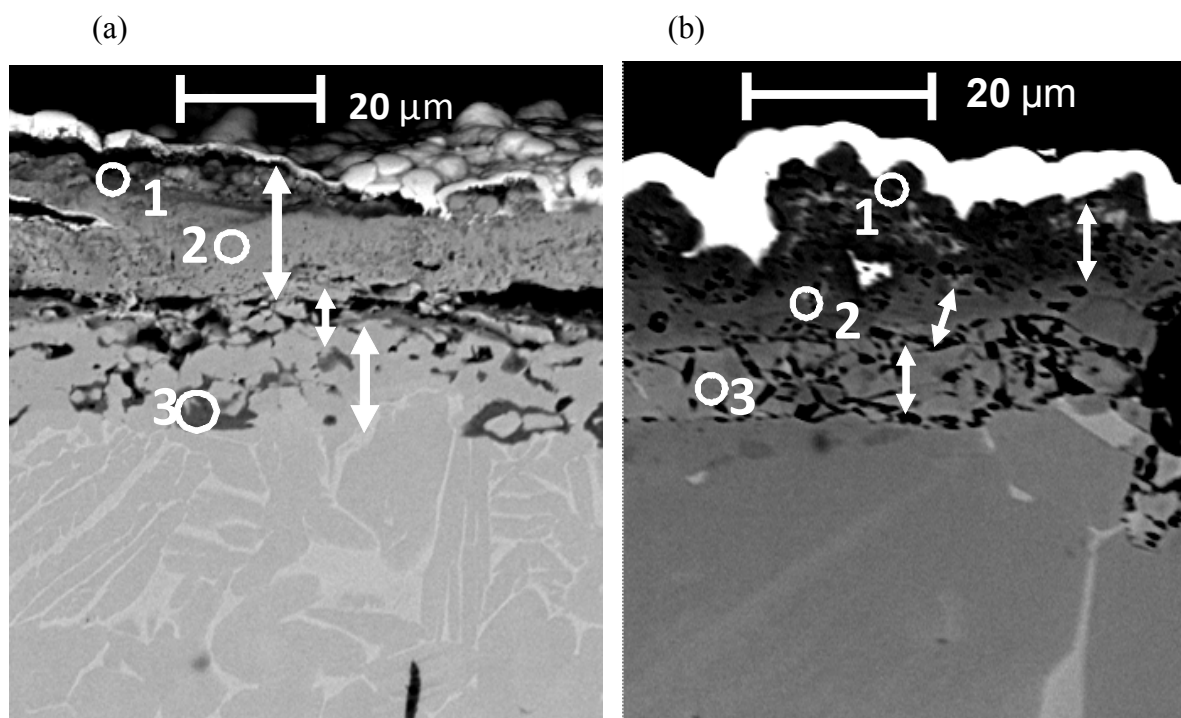


Figura 4. 18 Sección transversal de Ti-6Al-4V: (a) laminado, recubierto durante 6h utilizando 3% wt NH_4Cl de activador y 20% wt B_4C de metal donador. (b) pulvimetalúrgico, sinterizado a 1200°C, recubierto durante 6h utilizando 3% wt NH_4Cl de activador y 20% wt B de metal donador y desbaste con lija de SiC de tamaño de grano 180.

La figura 4.18 (a) muestra las siguientes regiones: en la parte inferior el substrato, por encima una capa compacta de 18 μm de espesor y con presencia de zonas oscuras (punto 3 figura 4.18 (a)), a continuación una región porosa de 4 μm , por encima una capa microporosa de 12-18 μm y en la parte exterior poco recubrimiento de Ni, más brillante.

Capa	Punto	Elemento (% at)					Características de capa
		Ti	N	Al	Cl	O	
Exterior	1	43.57	31.42	1.61	-	23.4	Dos zonas, una superior oscura y otra inferior microporosa. Grosor 12-18 μm .
	2	61.62	37.69	0.69	-	-	
Interior	3	38.53	-	3.74	0.85	56.88	Compacta con regiones oscuras, espesor 18 μm .

Tabla 4.12 Análisis de composición (EDS) y características del recubrimiento sobre Ti-6Al-4V laminado (6h, 950°C, 3% wt NH_4Cl , 20% wt B_4C).

Los datos de la tabla 4.12 junto con los resultados obtenidos a través de rayos-X, muestran que las manchas oscuras cercanas al substrato constituyen algún tipo de óxido (punto 3 figura 4.18 (a)), del mismo modo se corrobora la presencia de TiN (puntos 1 y 2 figura 4.18 (a)) y óxido en la capa más externa (punto 1). En esta muestra tampoco fue posible la identificación de boro en la sección transversal.

Recubrimiento obtenido con B y desbaste con lija de SiC de tamaño de grano 180.

La figura 4.18 (b) muestra la sección transversal de un recubrimiento depositado sobre Ti-6Al-4V pulvimetalúrgico desbastado con papel abrasivo de CSi de grado 180, con una mezcla de 3% wt NH_4Cl y 20% wt B amorfo como fuente de boro. En la figura 4.18 (b) se distinguen tres regiones: una oscura exterior de 4-6 μm de espesor al lado de la capa brillante de Ni, una intermedia más clara de 3-6 μm y la región inferior de 7 μm fragmentada.

Capa	Punto	Elemento (% at)					Características de capa
		B	N	Al	Ti	V	
Exterior	1	46.12	22.28	0.41	30.3	0.89	Oscura, grosor 4-6 μm .
Intermedia	2	43.66	20.37	1.98	33.04	0.95	Gris, algo porosa 3-6 μm espesor.
Substrato	3	-	18.11	10.69	71.1	0.1	Fragmentada, grosor 7 μm .

Tabla 4.13 Análisis de composición (EDS) y características del recubrimiento sobre Ti-6Al-4V pulvimetalúrgico (6h, 950°C, 3% wt NH_4Cl , 20% wt B) y desbaste con lija de SiC de tamaño de grano 180.

Los resultados obtenidos por medio de rayos-X junto con los datos proporcionados por la tabla anterior muestran que la capa exterior oscura (punto 1 figura 4.18 (b)), está constituida por TiB_2 . La capa intermedia (punto 2 figura 4.18 (b)) también muestra alto contenido de B y

N, si bien con distinto aspecto respecto a la capa superior, se trata de TiN. La región fragmentada inferior (punto 3 figura 4.18 (b)) forma parte del sustrato, debido al alto contenido en Al, además pueden verse las fases de α y $\alpha + \beta$ características del sustrato.

Recubrimiento obtenido con B y desbaste con lija de SiC de tamaño de grano 320.

La figura 4.19(a) muestra el recubrimiento depositado sobre Ti-6Al-4V pulvimetalúrgico con fuente de B y desbaste de grado 320.

Esta figura es significativa, pues muestra un desprendimiento casi total del recubrimiento. En la parte superior, el Ni (capa superior gruesa y brillante) se encuentra desprendido de la capa de recubrimiento oscura y delgada más externa (punto 1 figura 4.19 (a)) constituida por TiB₂, tal y como muestran los resultados de la tabla 4.14 y los rayos-X. Es evidente que el Ni no ha protegido al recubrimiento durante la preparación metalográfica de la muestra. Además, la parte inferior del recubrimiento constituida por TiN se encuentra desprendida con respecto al sustrato. No obstante, el bajo número de compuestos identificados por medio del DRX (tabla 4.7) nos mostraba que esta muestra podría ser atípica. Es necesario mencionar que se hizo una búsqueda concienzuda sobre la muestra estudiada para encontrar poder tomar la figura 4.19 (a).

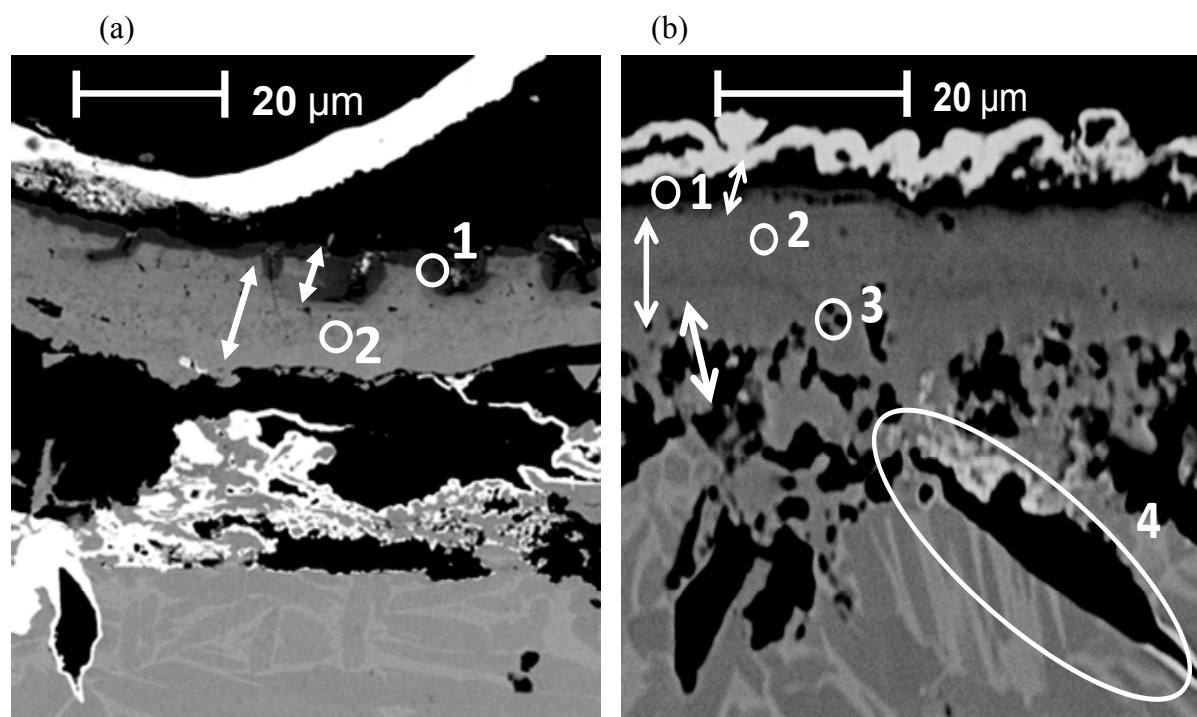


Figura 4. 19 Sección transversal de Ti-6Al-4V pulvimetalúrgico sinterizado a 1200°C, recubierto durante 6h utilizando 3% wt NH₄Cl de activador y 20% wt B de metal donador y desbaste con lija de SiC de tamaño de grano: (a) 320. (b) 600.

Capa	Punto	Elemento (% at)					Características de capa
		B	N	Al	Ti	V	
Exterior	1	46.12	22.28	0.41	30.3	0.89	Oscura, grosor 4-6 μm .
Intermedia	2	43.66	20.37	1.98	33.04	0.95	Gris, algo porosa 3-6 μm espesor.
Inferior	3	-	18.11	10.69	71.1	0.1	Fragmentada, grosor 7 μm .

Tabla 4.14 Análisis de composición (EDS) y características del recubrimiento sobre Ti-6Al-4V pulvimetalúrgico (6h, 950°C, 3% wt NH_4Cl , 20% wt B) y desbaste con lija de SiC de tamaño de grano 320.

Recubrimiento obtenido con B y desbaste con lija de SiC de tamaño de grano 600.

En la sección representada en la figura 4.19 (b) muestra el recubrimiento depositado sobre Ti-6Al-4V pulvimetalúrgico y grado de desbaste 600 con fuente de B.

Se distinguen cuatro regiones en la figura 4.19 (b): el sustrato en la parte inferior, zona porosa de tipo *whiskers*, a continuación una capa compacta con algo de porosidad de 10 μm de espesor, y en la parte exterior una capa muy delgada oscura de 2 a 5 μm .

Capa	Punto	Elemento (% at)					Características de capa
		Ti	N	Al	B	Cl	
Exterior	1	31.86	-	-	68.14	-	Oscura, grosor 2-5 μm .
Intermedia	2	84.47	24.52	6.82	-	1.73	Gris, grosor 10 μm espesor.
Interior	3	70.63	19.58	9.78	-	-	Porosa, grosor 8 μm .
	4	No pudo realizarse análisis en poros					Porosa, estructura <i>whiskers</i> .

Tabla 4.15 Análisis de composición (EDS) y características del recubrimiento sobre Ti-6Al-4V pulvimetalúrgico (6h, 950°C, 3% wt NH_4Cl , 20% wt B) y desbaste con lija de SiC de tamaño de grano 600.

La tabla 4.15 junto con los resultados obtenidos a través del DRX muestran que la delgada capa exterior cercana al Ni (punto 1 figura 4.19 (b)), está constituida por TiB_2 , tal y como ocurría en figura 4.19 (a). La capa intermedia representada por el punto 2, resultar ser TiN. Cerca del sustrato se presenta porosidad en forma de *whiskers* y el punto 2 de la figura 4.19 (b) muestra la presencia de Cl.

Por otro lado, la línea vertical blanca en la parte izquierda de la figura 4.19 (b) muestra el lugar dónde se realizó un análisis en línea de composición en peso del recubrimiento, de arriba hacia abajo. Los resultados se muestran el siguiente gráfico:

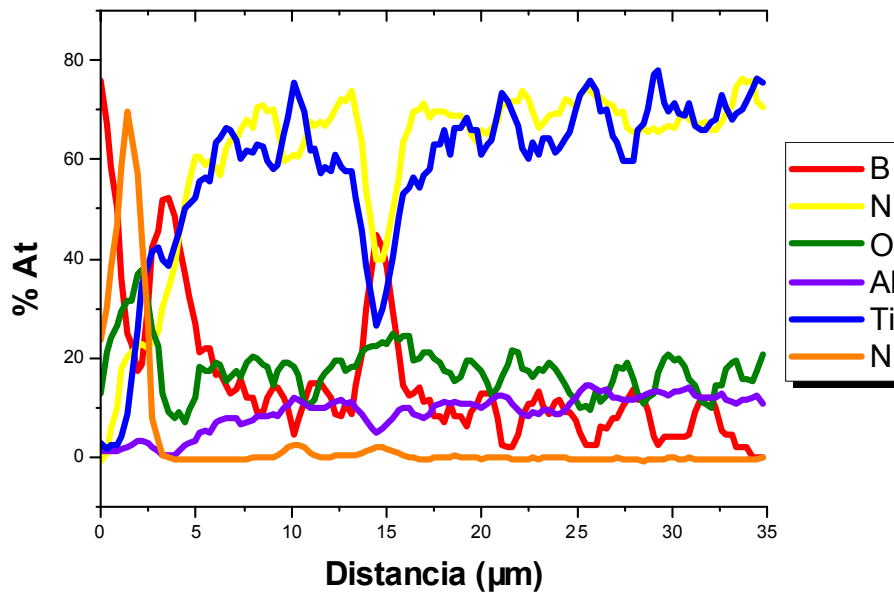


Figura 4. 20 Análisis de composición en % at en sección transversal de Ti-6Al-4V pulvimetalúrgico sinterizado a 1200°C, recubierto durante 6h utilizando 3% wt NH_4Cl de activador, 20% wt de B amorfo como metal donador y desbaste con lija de SiC de tamaño de grano 600.

La figura 4.20 muestra la existencia de alta cantidad de B en la región exterior (TiB_2 , entre 3 y 5 μm) y cerca del sustrato (15 μm). También se observa la presencia de átomos de Ti cerca de la región exterior y alto contenido de N (TiN) en la línea del análisis. Es necesario decir que antes de representar la figura 4.20 fue necesaria la conversión desde porcentaje en peso a porcentaje atómico de cada componente mediante [70]:

$$n^\circ \text{moles}_i (\text{mol} / \text{g}) = \frac{\text{wt}_i \%}{A_i (\text{g} / \text{mol})} \longrightarrow \%at_i = \frac{n^\circ \text{moles}_i}{\sum_i \text{moles}_i}$$

Recubrimiento obtenido con B y desbaste con lija de SiC de tamaño de grano 1200.

La figura 4.21 (a) correspondiente a desbaste 1200 con fuente de B, muestra una estructura errática y altamente porosa. En ella, se comprueba cómo el Ni permanece adherido, si bien éste posee una estructura poco compacta. Por encima del sustrato se distinguen dos zonas: una región con microporidad y espesor de 15-18 μm (punto 2 figura 4.21 (a)) y otra superior muy desprendida de entre 20 y 22 μm (punto 1 figura 4.21 (a)).

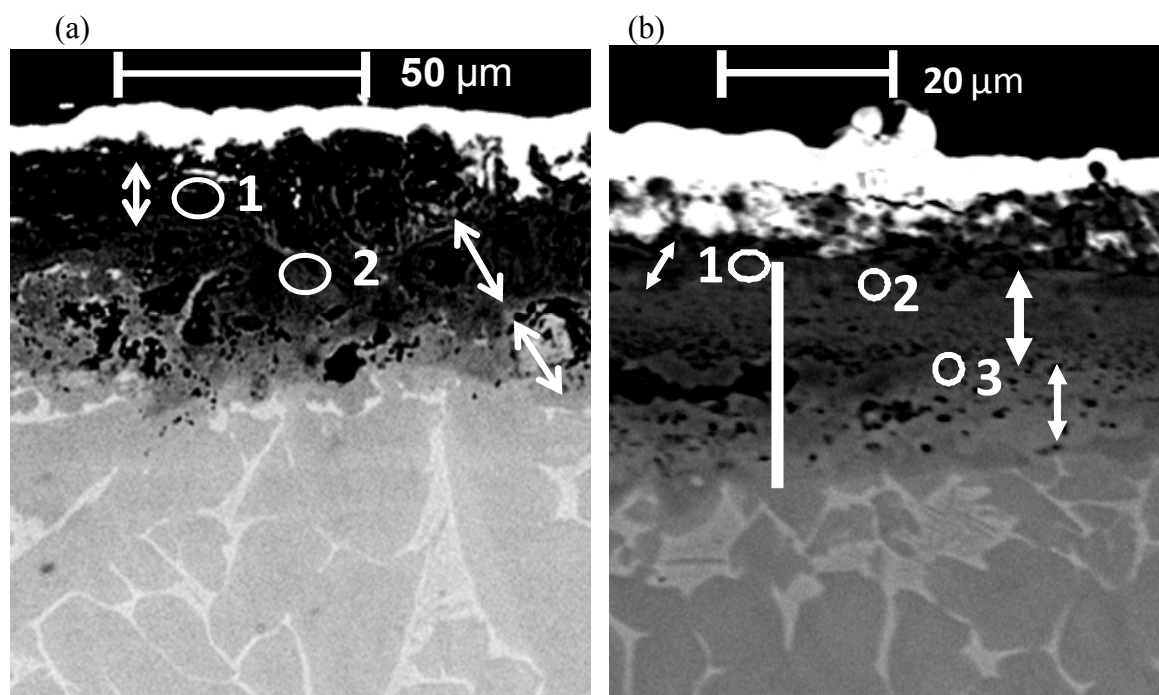


Figura 4.21 Sección transversal de Ti-6Al-4V: (a) pulvimetalúrgico, sinterizado a 1200°C, recubierto durante 6h utilizando 3% wt NH_4Cl de activador y 20% wt B de metal donador y desbaste con lija de SiC de tamaño de grano 1200. (b) laminado, recubierto durante 6h utilizando 3% wt NH_4Cl de activador y 20% wt B de metal donador.

Capa	Punto	Elemento (% at)				Características de capa
		N	Ti	Al	V	
Exterior	1	36.9	63.1	-	-	Oscura, muy porosa, espesor 22 μm .
Intermedia	2	31.16	68.84	-	-	Oscura y porosa, espesor 15-18 μm .

Tabla 4.16 Análisis de composición (EDS) y características del recubrimiento sobre Ti-6Al-4V pulvimetalúrgico (6h, 950°C, 3% wt NH_4Cl , 20% wt B) y desbaste con lija de SiC de tamaño de grano 1200.

Los resultados de la tabla 4.16 junto con los datos obtenidos por medio del DRX muestran como las regiones marcadas por los puntos 1 y 2 de la figura 4.21 (a) están constituidas por TiN, si bien no constituyen una capa como tal, debido al alto grado de porosidad. Por otro lado, aunque el Ni parece que en esta ocasión ha protegido al recubrimiento, el SEM ha sido incapaz de detectar la presencia de B y es bastante posible que debido al alto nivel de porosidad presente, se haya producido el desprendimiento de partes del recubrimiento constituidas con B.

Recubrimiento obtenido con B sobre sustrato laminado.

La sección transversal mostrada en la figura 4.21 (b), corresponde al recubrimiento depositado sobre Ti-6Al-4V laminado con fuente de boro amorfo.

Puede comprobarse que el recubrimiento mostrado en la figura 4.21 (b) resulta más compacto. No obstante, debajo de la capa de Ni puede verse como parte del recubrimiento se encuentra fragmentado. Se distinguen principalmente dos regiones por encima del sustrato: una inferior compacta y algo porosa con un espesor de 7 μm y otra superior más oscura microporosa con dos regiones, una de 6-9 μm y otra delgada de 2 -4 μm debajo del Ni.

Capa	Punto	Elemento (% at)					Características de capa
		B	N	Cl	Ti	V	
Exterior	1	51.97	25.33	0.63	21.2	0.87	Dos zonas: una superior oscura y delgada grosor 2- 4 μm , otra inferior microporosa y espesor 6 - 9 μm .
	2	42.66	27.38	0.59	28.42	0.95	
Inferior	3	23.62	36.49	39.13	0.76		Gris, compacta y algo porosa. Espesor 7 μm .

Tabla 4.17 Análisis de composición (EDS) y características del recubrimiento sobre Ti-6Al-4V laminado (6h, 950°C, 3%at NH_4Cl , 20%at B amorfo).

Los resultados de la tabla 4.17 junto con el análisis por rayos-X muestran la presencia de TiB_2 y algo de Cl en la región exterior (punto 1 figura 4.21 (b)), la región intermedia microporosa (punto 2 figura 4.21 (b)) está constituida por TiN con presencia de cloro. En la capa inferior (punto 3 figura 4.21 (b)) es significativa el alto contenido en Cl. De nuevo, recordar el efecto perjudicial sobre recubrimientos que pueden causar pequeñas cantidades de halógenos disueltos.

En esta muestra también se realizó un estudio de composición en línea representando por la línea vertical blanca a la izquierda de la figura 4.21 (b).

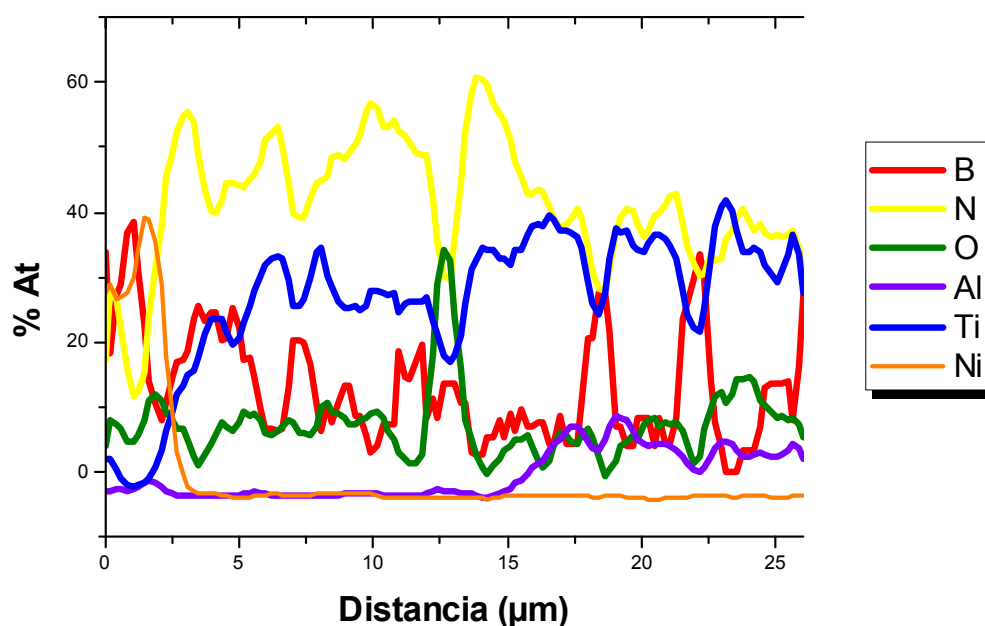


Figura 4. 22 Análisis de composición en % at en sección transversal de Ti-6Al-4V laminado y recubierto durante 6h utilizando 3% wt NH_4Cl de activador y 20% wt de B amorfo como metal donador.

En la figura 4.22 se encuentra alta cantidad de B en la zona más externa del recubrimiento (TiB_2 a distancia 1 μm). Hacia el interior se muestra alto contenido de B (en torno a distancia 18, 21 y 25 μm), lo que denota la difusión de átomos hacia el interior del recubrimiento y el substrato. Se comprueba también una alta cantidad de N (TiN) en el recubrimiento. Por otro lado, es significativa la alta cantidad de O encontrado a una distancia de 12.5 μm desde el exterior.

CAPÍTULO V:
COMENTARIO DE RESULTADOS Y
CONCLUSIONES

5.1 INFLUENCIA DE LA RUGOSIDAD Y POROSIDAD EN LOS RECUBRIMIENTOS.

Una vez analizado la estructura del corte transversal de las probetas, puede decirse que existe relación entre la adherencia del recubrimiento y el valor de rugosidad del sustrato.

En la sección 4.1.1 de este proyecto se determinó que las probetas más rugosas fueron las laminadas, seguidas de aquellas con desbaste 180, 320, 600 y 1200. Si se observan las figuras 4.16 (a) y 4.18 (a) (desbaste 180 y laminada para 3% wt NH_4Cl y 20% wt B_4C), y las figuras 4.18 (b) y 4.21 (b) (desbaste 180 y laminada para 3% wt NH_4Cl y 20% wt B) se comprueba que el recubrimiento permanece adherido con una estructura más compacta que el resto de probetas, incluso se observa la presencia de níquel, utilizado para proteger al recubrimiento en el proceso de corte.

En el caso del recubrimiento con B_4C , a medida que va disminuyendo el valor de rugosidad comienza a desprenderse parte del recubrimiento, concretamente la parte constituida por TiN. Este hecho se muestra para desbaste 600 en la figura 4.17 (a), haciéndose muy patente para desbaste 1200 en la figura 4.17 (b).

Para el recubrimiento formado con B, se muestra una tendencia parecida, tal y como puede verse en la figura 4.21 (a), que aunque todavía exista parte de Ni, se observa que el recubrimiento exterior es muy poroso y poco compacto. No obstante, la muestra para desbaste 320 con fuente de B representada en la figura 4.19 (a) fue una muestra atípica, pues mostraba un desprendimiento muy acusado del recubrimiento.

Se puede decir por tanto que a mayor valor de rugosidad del sustrato se consigue mejor adhesión del recubrimiento.

Otra búsqueda interesante en este proyecto ha tratado de comprobar la influencia de la porosidad sobre el tipo de recubrimiento formado. Los valores de porosidad total representados en la figura 4.9 no muestran una pauta clara respecto al revestimiento de la sección transversal de las probetas estudiadas. Podría pensarse que la porosidad abierta influye de algún modo en el tipo de recubrimiento aparecido, sin embargo no tenemos datos fehacientes que confirmen esta idea. Es necesario recordar los datos contradictorios representados en las figuras 4.10 en que los valores de porosidad cerrada eran superiores a los

totales para nivel de desbaste 180. Tampoco se ha encontrado una relación clara entre porosidad y rugosidad.

5.2 CARACTERIZACIÓN DEL RECUBRIMIENTO.

Las simulaciones termodinámicas realizadas en la sección 4.2 proporcionaron una primera idea de los compuestos resultantes del proceso de *pack cementation*, esperando que la fuente de boro para cada experimento (B_4C o B amorfo) diese lugar a recubrimientos con presencia de dicho material.

Se comprobó la formación de gases precursores del proceso de recubrimiento (cloruros e hidruros de boro). Otro resultado interesante fue la presencia de una atmósfera oxidante debido a la existencia de especies gaseosas estables como Cl y HCl .

En cuanto al tipo de recubrimiento constituido, los resultados mostraron la presencia de fases estables como TiB_2 y TiB . Fue significativa también, la aparición de TiN y otras fases como TiC (para el caso de boro B_4C) o BN , si bien en menor medida.

El siguiente paso clave en el estudio del recubrimiento formado sobre el sustrato fue el análisis de la superficie de las probetas recubiertas por medio del *DRX*. En el primer experimento (para 3% wt NH_4Cl y 20% wt B_4C), los compuestos identificados sobre la superficie fueron TiB_2 , TiN , TiN_2 , B_4C , BN y TiO_2 . Es significativa la presencia de oxígeno. A pesar de haber realizado el proceso de recubrimiento en atmósfera de argón y haber utilizado mártires de titanio con el fin de captar el oxígeno residual presente, aparece TiO_2 . Para el segundo experimento (para 3% wt NH_4Cl y 20% wt B), la identificación de compuestos fue un poco más desigual, encontrando TiB_2 , TiN y TiO_2 en todas las probetas salvo una y BN en dos de ellas. La identificación de compuestos para desbaste 320 no resultó satisfactoria.

No obstante, para verificar la existencia de estos compuestos es necesario comparar los resultados obtenidos entre *DRX* y *SEM*.

Una vez analizada la morfología y composición de la sección transversal de las probetas por medio del *SEM* y los análisis realizados a través de energía dispersiva de rayos-X pueden indicarse una serie patrones encontrados en el estudio de los recubrimientos:

- En la parte inferior de las fotografías se identifica el sustrato de Ti-6Al-4V. Puede verse la morfología de fases $\alpha + \beta$ (parte clara del sustrato) sobre matriz α .
- Existe una clara diferencia entre la cantidad de aluminio presente en el sustrato y regiones cercanas al recubrimiento de Ni. Esta diferencia **denota la existencia de recubrimiento** por encima del sustrato.
- La presencia de altas cantidades de boro cerca del sustrato, de porosidad tipo *whiskers*, indican que ha tenido lugar el proceso difusivo de átomos de boro.
- En las imágenes analizadas para el caso de 3% wt NH_4Cl y 20% wt B amorfo la estructura observada fue: región de porosidad gruesa y tipo *whiskers* por encima del sustrato, a continuación una capa de TiN algo porosa y en la zona exterior, una capa oscura delgada de TiB_2 .
- Para el caso de 3% wt NH_4Cl y 20% wt B_4C no pudo observarse una pauta clara en el recubrimiento constituido. Se observó un tipo de estructura repetida: por encima del sustrato una región de porosidad gruesa y tipo *whiskers*, a continuación una capa de TiB_2 microporosa y una capa exterior de TiN; pero esta estructura no llegó a ser representativa del recubrimiento observado en las muestras.
- Existe una diferencia entre los dos tipos de experimentos: mientras el B_4C fomenta la deposición de TiN, el B fomenta la de TiB_2 .
- Debido a la distinta morfología multicapa del recubrimiento formado, a la difusión de átomos de titanio y boro, a la presencia de boro en regiones cercanas al sustrato y de nitrógeno cerca del níquel, puede verificarse que la formación de recubrimiento multicapa por medio *pack cementation* tiene lugar.

- Cerca del sustrato a veces se encuentra la presencia de óxidos. La aparición de óxidos debido a la interdifusión entre el recubrimiento y el sustrato puede aumentar la porosidad y disminuir la adherencia del recubrimiento.

Por otro lado, también se ha encontrado Cl en el recubrimiento. La presencia de pequeñas cantidades de halógenos disueltos (*efecto halógeno* [69]) en el interior de un material pueden reaccionar con óxidos generando porosidad, afectando de manera negativa a las propiedades mecánicas del recubrimiento.

Las muestras estudiadas, mostraban en mayor o menor medida regiones altamente porosas y el desprendimiento de parte del recubrimiento. La presencia de óxidos y Cl pueden ser la causa de este desprendimiento.

- El níquel utilizado para proteger el recubrimiento no ha realizado su labor de manera eficiente. Se presentan capas muy finas de Ni o ausencia de ellas.
- Como se dijo con anterioridad, se descubre una **relación** entre la adherencia del **recubrimiento** formado y el tipo de **rugosidad** del sustrato. Para probetas poco rugosas se produce un desprendimiento claro de parte del recubrimiento.

A continuación se muestra un esquema del recubrimiento constituido sobre el sustrato de Ti-6Al-4V a partir de las dos mezclas utilizadas:

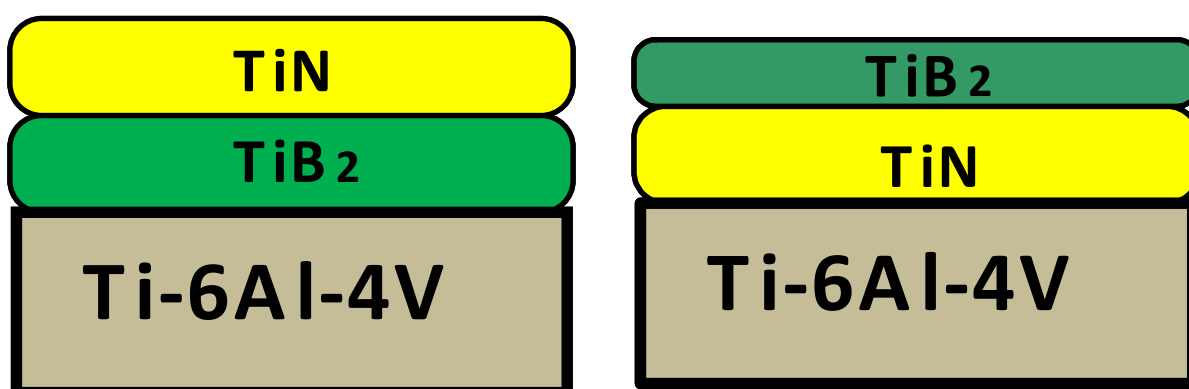


Figura 5. 1 Esquema del recubrimiento constituido sobre el sustrato Ti-6Al-4V a partir de: (a) 3% wt NH_4Cl , 20% wt B_4C . (b) 3% wt NH_4Cl , 20% wt B.

En las tablas 5.1 se presenta un esquema que resume los resultados obtenidos mediante *Thermo-calc*, DRX y SEM de las muestras estudiadas.

Desbaste	Compuestos Thermo- calc	3% wt NH ₄ Cl y 20% wt B ₄ C		3% wt NH ₄ Cl y 20% wt B ₄ C	
		Rayos-X, superficie	Sección transversal	Rayos-X, superficie	Sección transversal
180	TiB ₂ , TiB, TiN,TiC, BN	TiN, TiB ₂ , B ₄ C, BN y TiO ₂	TiB ₂ , TiN, Cl, óxido	TiN, TiB ₂ , TiO ₂	TiN, TiB ₂ ,
320		TiN, Ti ₂ N, TiB ₂ , B ₄ C y TiO ₂ .	TiN, Cl	TiB ₂	TiN, TiB ₂ ,
600		TiN, Ti ₂ N, TiB ₂ , B ₄ C y TiO ₂	TiN	TiN, TiB ₂ , Ti ₃ B ₄ , TiO ₂	TiN, TiB ₂ , Cl
1200		TiN, Ti ₂ N, TiB ₂ TiO ₂	TiB ₂ , TiN,	TiN, TiB ₂ , BN, TiO ₂	TiN
Laminada		TiN, TiB ₂ , B ₄ C BN	TiN, Cl, óxido	TiN, TiB ₂ , BN, TiO ₂	TiN, TiB ₂ , Cl
		Estructura recubrimiento (del substrato hacia fuera)		Estructura recubrimiento (del substrato hacia fuera)	
		⁴ Substrato. Porosidad gruesa y tipo Whiskers. Capa de TiB ₂ microporosa. Capa exterior de TiN		Substrato. Porosidad gruesa y tipo Whiskers. Capa de TiN. Capa exterior delgada de TiB ₂ .	

Tabla 5.1 Resumen de las simulaciones realizadas por Thermo-Calc y análisis del recubrimiento formado a partir de 3% wt NH₄Cl y 20% wt B₄C y 3% wt NH₄Cl y 20% wt B₄C, a través de DRX y SEM.

⁴ La estructura de recubrimiento constituida a partir de B₄C, no es representativa del estudio debido a la escasa presencia de la misma.

CAPÍTULO VI:
FUTURAS LÍNEAS DE
INVESTIGACIÓN

Una vez extraídas las conclusiones del estudio realizado y teniendo en cuenta el interés mostrado por la industria aeronáutica en mejorar las propiedades de las aleaciones de titanio, en que el boronizado se presenta como una vía de mejora de la dureza y resistencia al desgaste de estas aleaciones, se proponen algunas líneas de investigación:

- Determinar la porosidad abierta de las probetas con utilizando otras técnicas.
- Relizar experimentos de recubrimiento de boro sobre piezas altamente rugosas.
- Utilización de elementos diferentes al níquel para proteger al recubrimiento durante el proceso de corte transversal de las muestras.
- Comparar los resultados obtenidos con diferentes activadores halogenados, como puede ser KBF_4 .
- Para una correcta identificación de compuestos de boro sobre la superficie, utilizar técnicas de difracción de rayos-X con ángulo rasante para la identificación de capas de recubrimiento.
- Utilización de microscopía electrónica de barrido que permita una mejor identificación de los componentes de boro.
- Realizar un estudio de la cinética de boronizado de los materiales estudiados, para poder entender mejor el proceso de formación del recubrimiento.

CAPÍTULO VII:

ANEXO: DIFRACTOGRAMAS

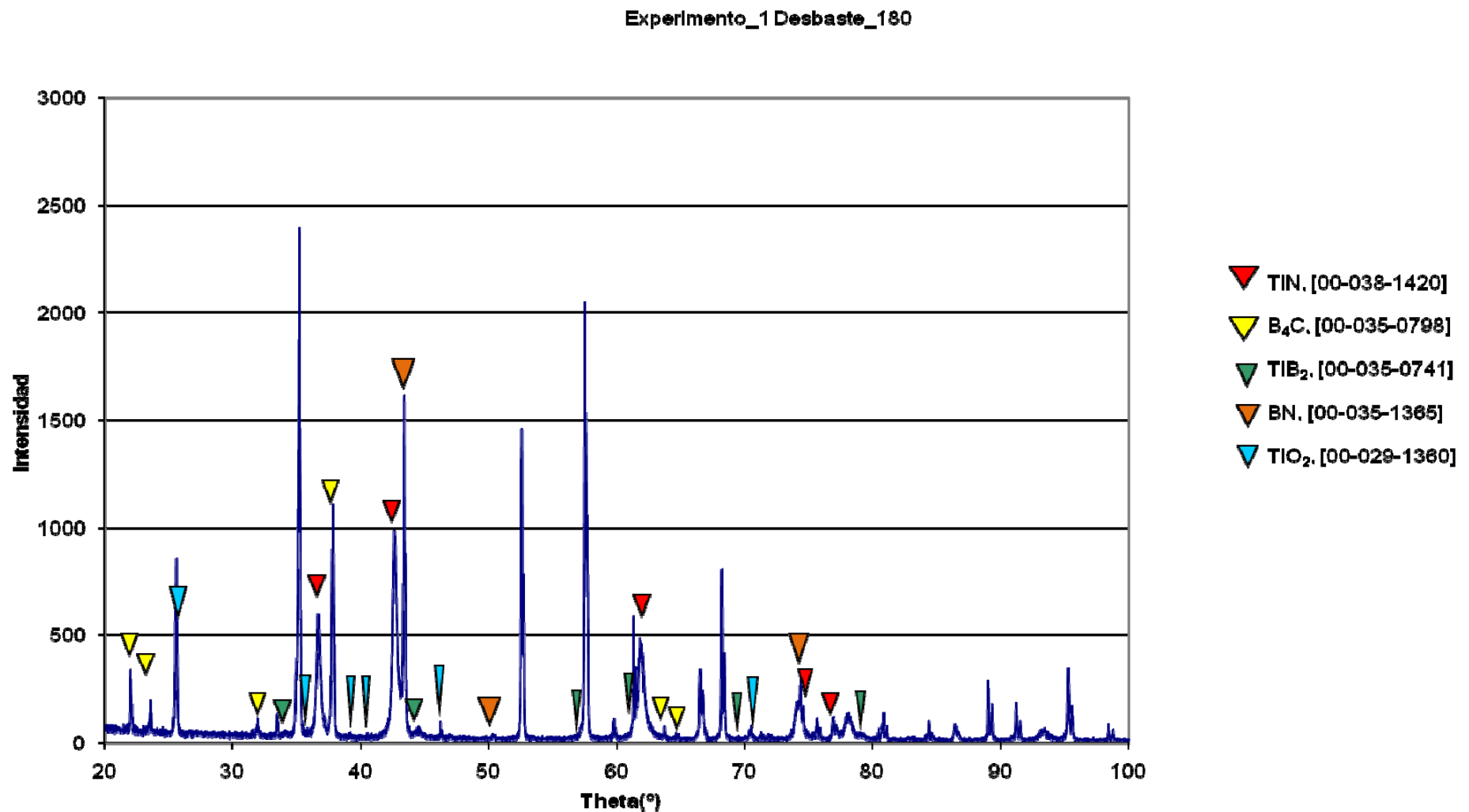


Figura 7. 1 Diagrama de difracción de rayos-X. Substrato Ti-6Al-4V pulvimetalúrgico, mezcla 3% wt NH₄Cl, 20% wt B₄C y desbaste con papel de lija de SiC de tamaño de grano 180.

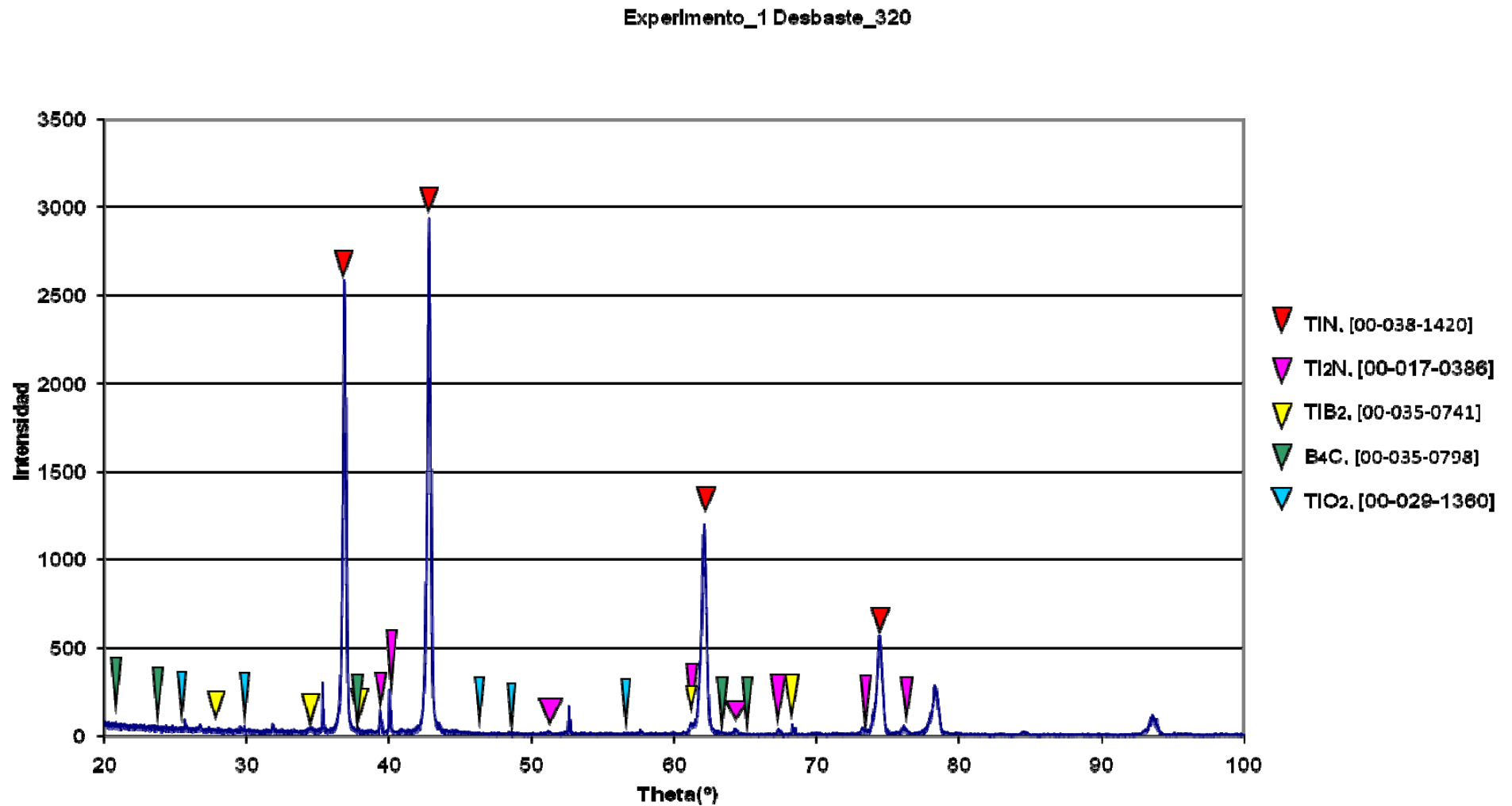


Figura 7.2 Diagrama de difracción de rayos-X. Substrato Ti-6Al-4V pulvimetalúrgico, mezcla 3% wt NH_4Cl , 20% wt B_4C desbaste con papel de lija de SiC de tamaño de grano 320.

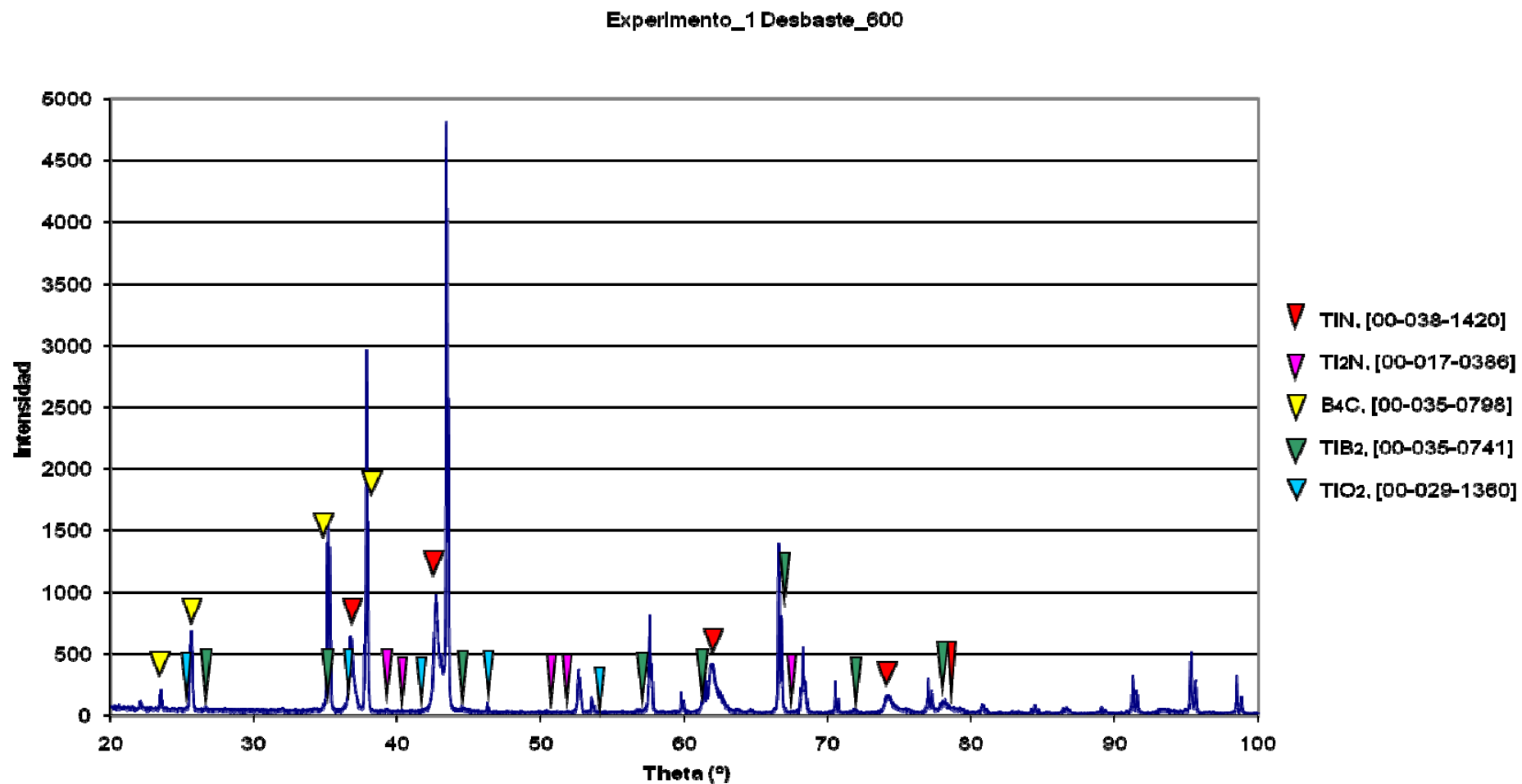


Figura 7.3 Diagrama de difracción de rayos-X. Substrato Ti-6Al-4V pulvimetalúrgico, mezcla 3% wt NH₄Cl, 20% wt B₄C y desbaste con papel de lija de SiC de tamaño de grano 600.

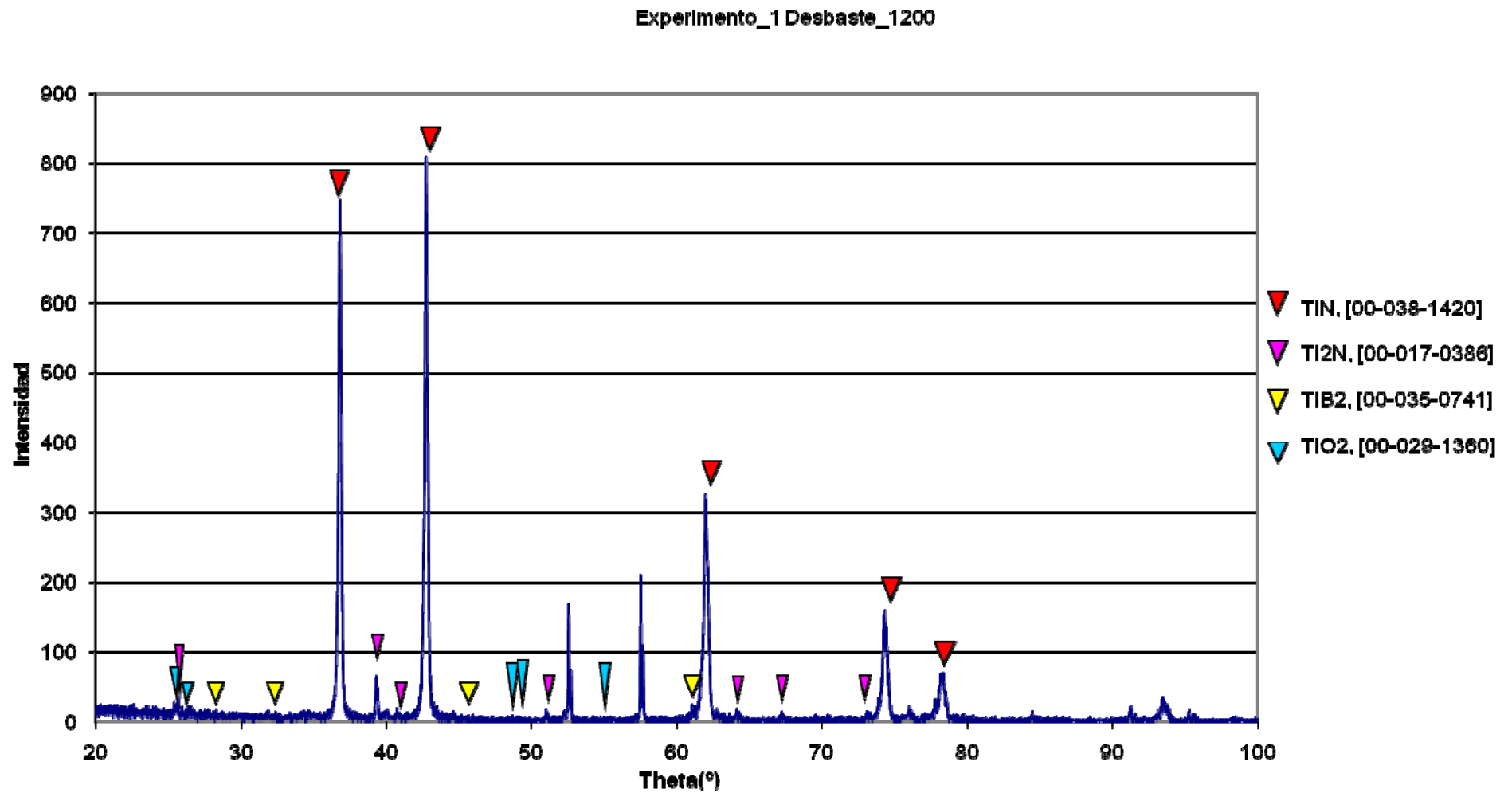
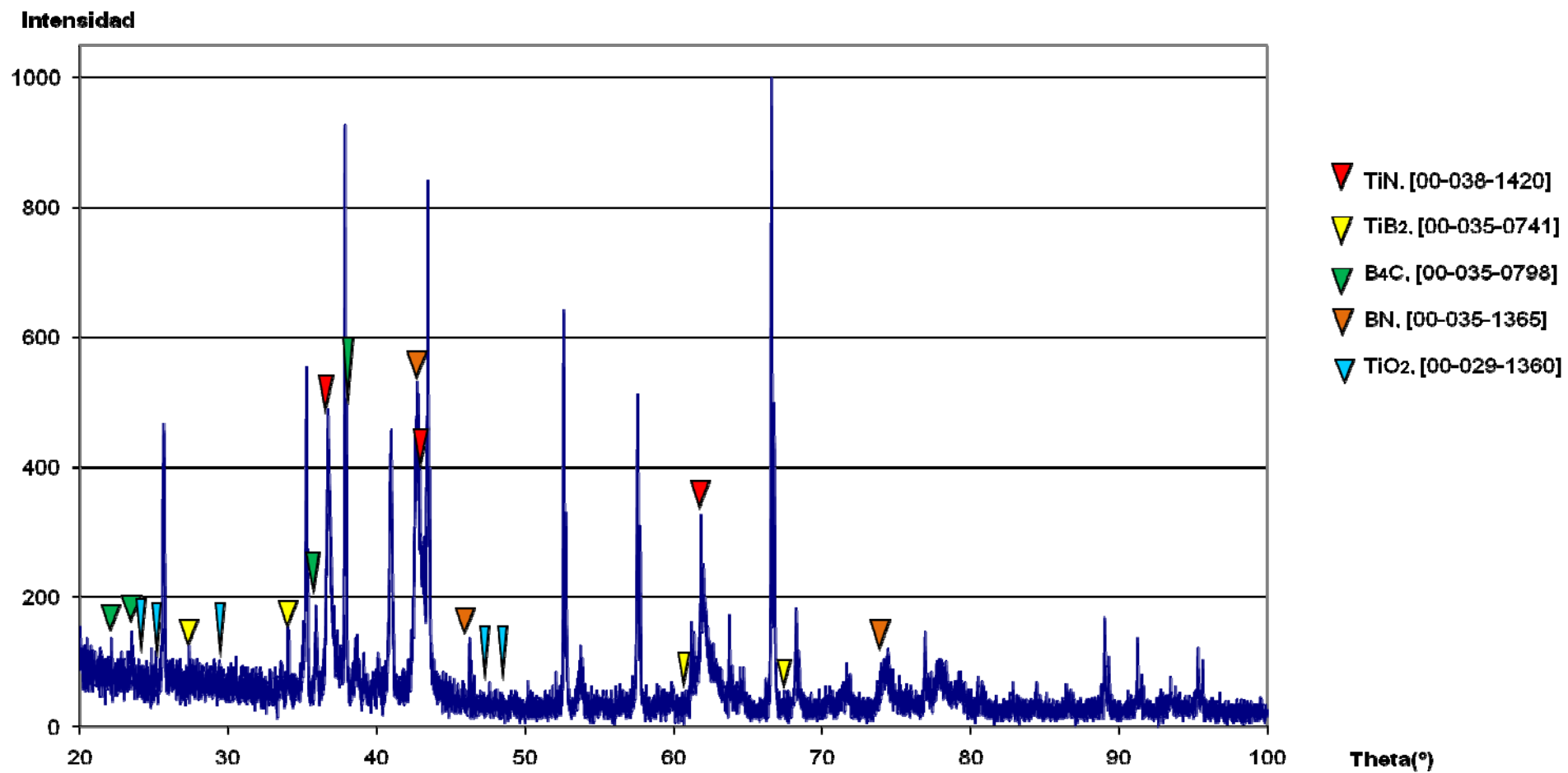


Figura 7.4 Diagrama de difracción de rayos-X. Substrato Ti-6Al-4V pulvimetalúrgico, mezcla 3% wt NH_4Cl , 20% wt B_4C y desbaste con papel de lija de SiC de tamaño de grano 1200.

Experimento_1 Laminada_2

Figura 7.5 Diagrama de difracción de rayos-X. Substrato Ti-6Al-4V laminado, mezcla 3% wt NH₄Cl, 20% wt B₄C.

Experimento_2 Desbaste_180

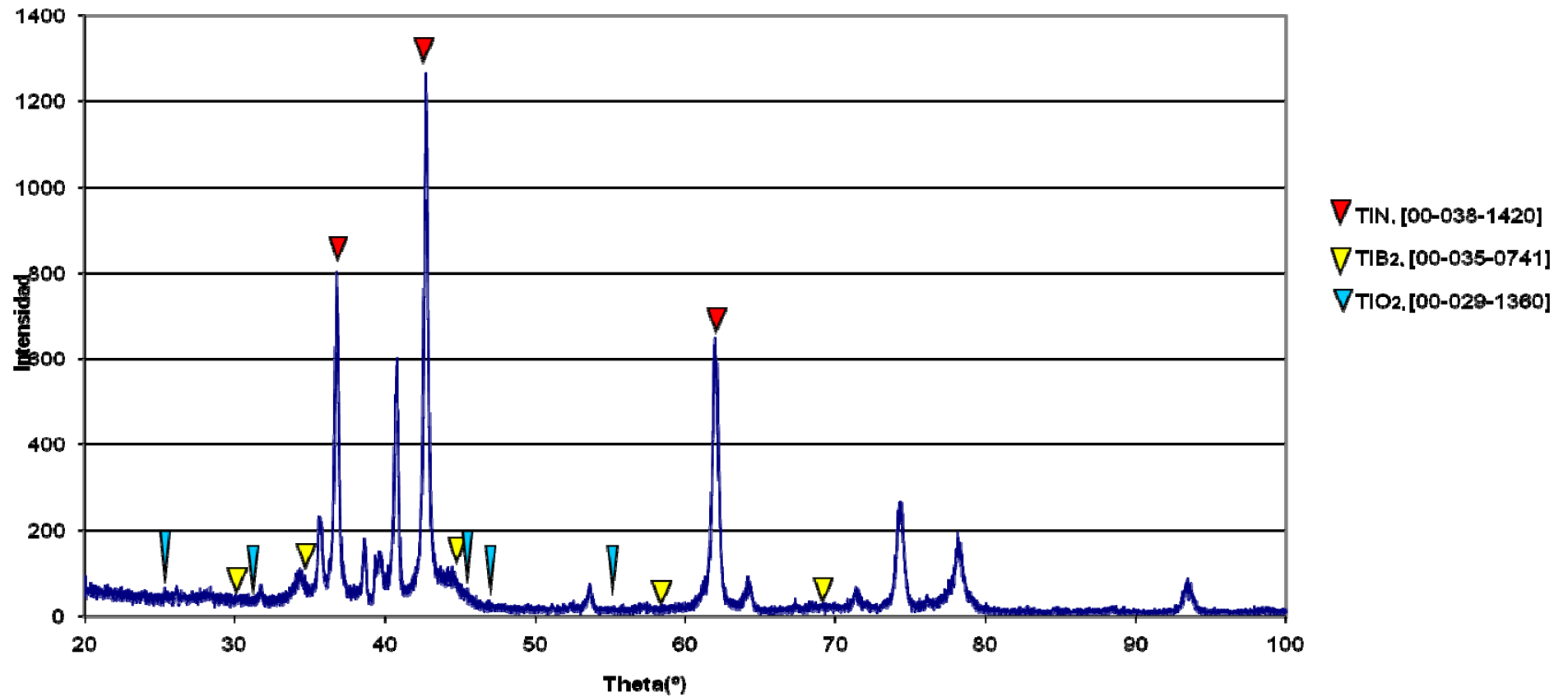


Figura 7.6 Diagrama de difracción de rayos-X. Substrato Ti-6Al-4V pulvimetalúrgico, mezcla 3% wt NH_4Cl , 20% wt B y desbaste con papel de lija de SiC de tamaño de grano 180.

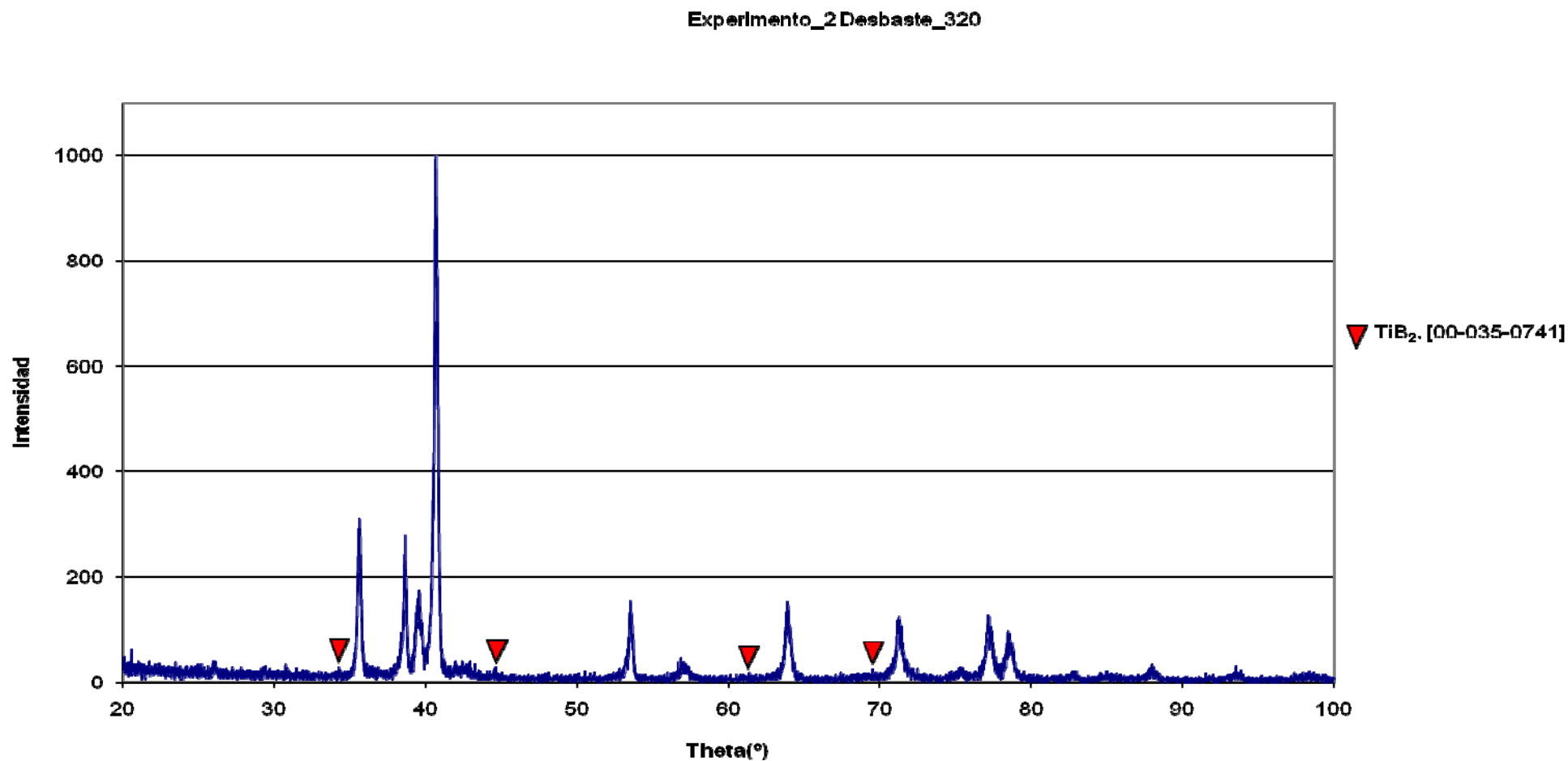


Figura 7. 7 Diagrama de difracción de rayos-X. Substrato Ti-6Al-4V pulvimetalúrgico, mezcla 3% wt NH_4Cl , 20% wt B y desbaste con papel de lija de SiC de tamaño de grano 320.

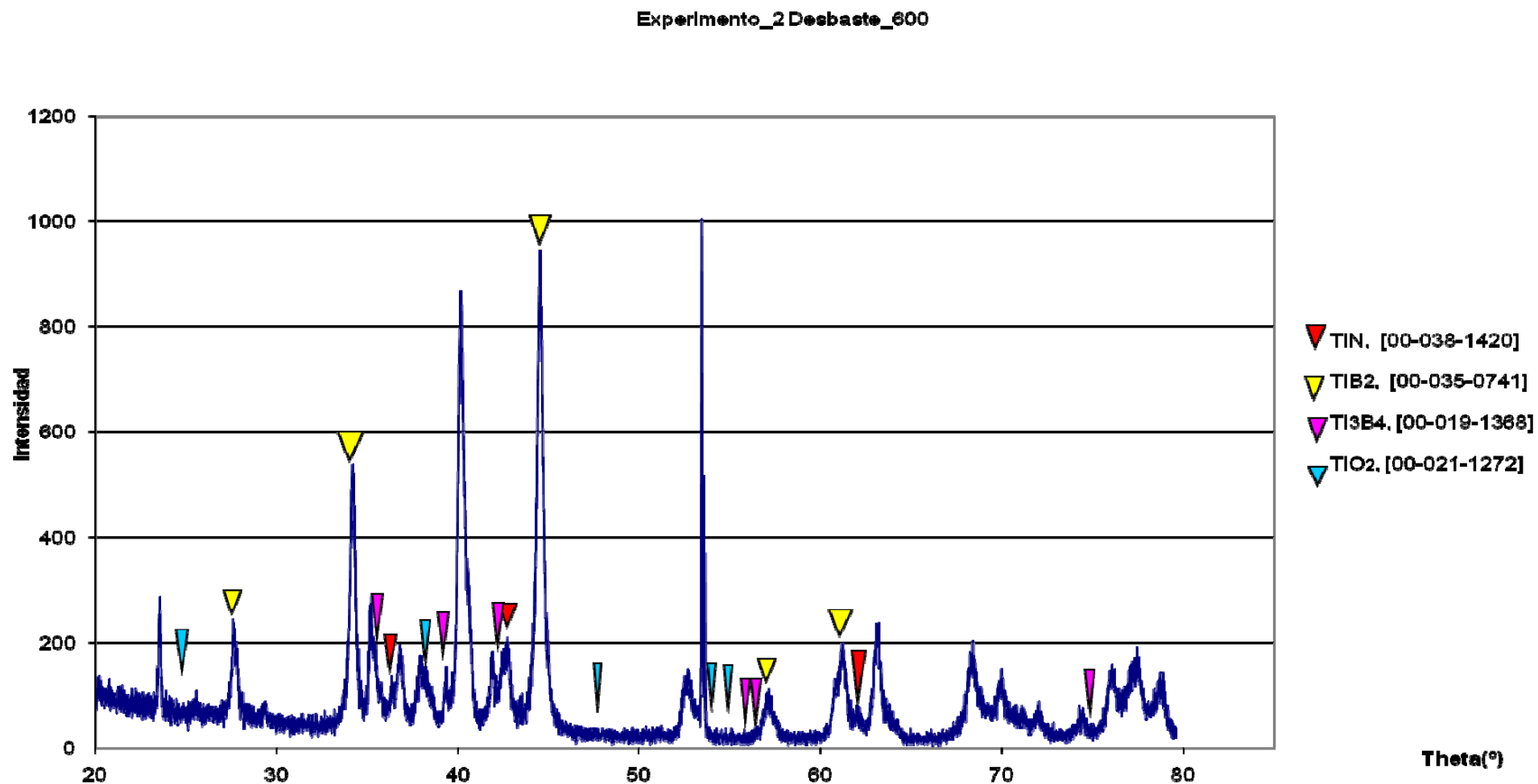


Figura 7. 8 Diagrama de difracción de rayos-X. Substrato Ti-6Al-4V pulvimetalúrgico, mezcla 3% wt NH_4Cl , 20% wt B y desbaste con papel de lija de SiC de tamaño de grano 600.

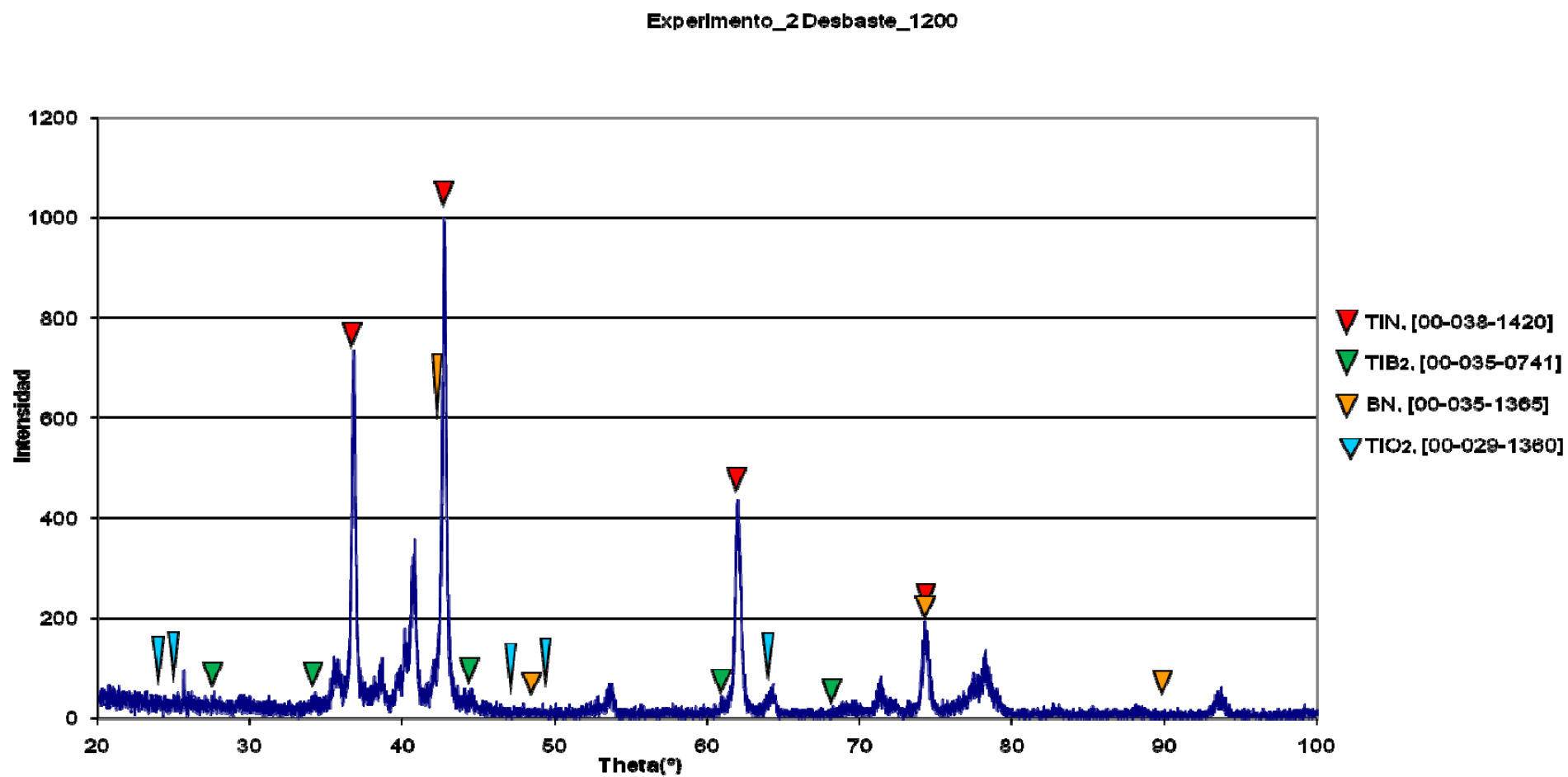


Figura 7. 9 Diagrama de difracción de rayos-X. Substrato Ti-6Al-4V, mezcla 3% wt NH₄Cl, 20% wt B y desbaste con papel de lija de SiC de tamaño de grano 1200.

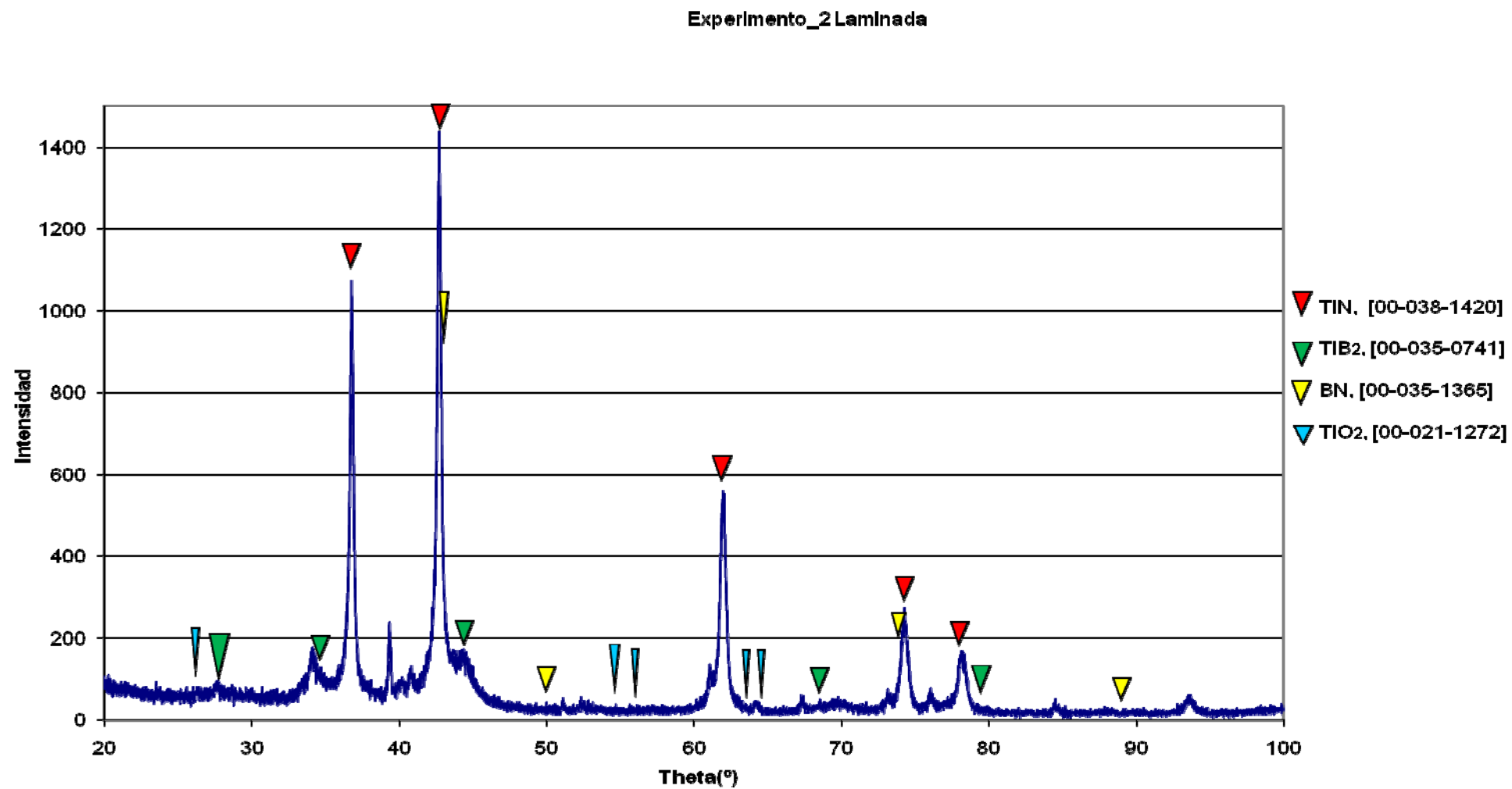


Figura 7. 10 Diagrama de difracción de rayos-X. Substrato Ti-6Al-4V laminado, mezcla 3% wt NH₄Cl y 20% wt B.

CAPÍTULO VIII: **REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

- [1] Gil Mur, Francisco J. Manero Planella, José M. Rodríguez Rius. Aleaciones ligeras. Ediciones UPC. 2001.
- [2] Chang, R. Química. 4ª edición. McGraw-Hill. 1992.
- [3] Dr. Christoph Leyens, D. MTitanium and Titanium Alloys. 2003.
- [4] Titanium: A technical guide. International, M. J. D. A. 2000.
- [5] Sánchez, I.B. Proyecto fin de carrera. Materiales pulvimetalúrgicos base titanio. Universidad Carlos III de Madrid. 2001.
- [6] Aerospace Alloys & Applications. Titanium Information Group. 2002.
- [7] Automotive applications of titanium. Titanium Information Group. 2006
- [8] T. Saito, T. Furuta, T. Yamaguchi. Development of Low Cost Titanium Metalin Titanium Metal Matrix Composites. The Minerals, Metals & Mat. Soc. 1995.
- [9] S. Eisenberg (Volkswagen AG). Euroforum Titanium materials in automotil. 1998.
- [10] Xuanyong Liu, P. k. C., Chuanxian Ding. Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications. Volume, DOI. 2005.
- [11] ASM Handbook Committee. ASM Handbook vol. 2: Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials. 1992.
- [12] CORP, R. B. Titanium Alloy Ti-6Al-4V. 2004.
- [13] ASM Handbook Committee. ASM Handbook vol. 18: Friction, Lubrication, and Wear Technology. 1992.
- [14] K. Miyoshi and D.H. Buckley, Correlation of Tensile and Shear Strengths of Metals with Their Friction Properties, ASLE Trans. 1982; 27:15-23.
- [15] D.H. Buckley. Surface Effects in Adhesion, Friction, Wear, and Lubrication. Elsevier Scientific. 1981.
- [16] T. Jamal, R. Nimmagadda, and R.F. Bunshah Friction and Adhesive Wear of Titanium Carbide and Titanium Nitride Overlay Coatings, Thin Solid Films.1980;73:245-254.
- [17] ASM Handbook Committee ASM Handbook vol 7: Powder Metal Technologies and Applications. 1998.
- [18] R. M. German. Metal Powder Industries Federation. Powder Metallurgy Science. 1994.

- [19] Gallardo, G.R. Proyecto fin de carrera. Comportamiento frente a la oxidación de aceros inoxidables pulvimetalúrgicos tipo AISI 430L de alta densidad. Universidad Carlos III de Madrid. 2006.
- [20] J.M. Ruiz Prieto, L.García Cambronero, J. M. Torralba, F. Velasco. Universidad Carlos III de Madrid. Manual de Pulvimetalurgia. 1999.
- [21] Blanco, G.R. Proyecto fin de carrera. Estudio de la aleación de titanio Ti6Al4V pulvimetalúrgica. Universidad Carlos III de Madrid. 2003.
- [22] V. Moxson, O.N. Senkov, and F.H. Froes. Production and Characterization of Titanium Powder Products for Environmental. Medical and Other Applications American Powder Metallurgy Institute. 1997;387-394.
- [23] F.H. Froes and D. Aeolian. Production of Titanium Powder, *Powder Metallurgy, Metals Handbook*. American Society for Metals. 1984;7:164-168.
- [24] J.H. Moll, C.F. Yolton, B.J. McTiernan P/M Processing of Titanium Aluminides, *Int. J. PowderMetall.* 1990;26:149-155.
- [25] W.T. Nachtrab, P.R. Roberts, and H.A. Newborn Powder Metallurgy of Advanced Titanium Alloys. 1990;115-140.
- [26] F.H. Froes and C. Suryanarayana. Powder Processing of Titanium Alloys. *Rev. Part. Metal.* 1990;1:223-275.
- [27] FFC- Cambridge process. http://www.msm.cam.ac.uk/djf/FFC_Process.htm.
- [28] Bose, D. SHigh Temperature Coatings. Elsevier Science & Technology Books. 2007.
- [29] Mattox, D. M. HANDBOOK OF PHYSICAL VAPOR DEPOSITION (PVD) PROCESSING. 1998.
- [30] Catherine M. Cotell, J. A. S., and Fred A. Smidt, Jr ASM Handbook. Surface Engineering. 1994;5.
- [31] Pierson, H. O. Handbook of chemical vapor deposition (CVD): principles, technology and applications. 1992.
- [32] Li, C., M. S. Li, et al. Improving the surface hardness and wear resistance of Ti3SiC2 by boronizing treatment. *Surface & Coatings Technology*. 2007; 201(12): 6005-6011.
- [33] P. Kaestner J. Olfe, K.T. Ri. Plasma-assisted boriding of pure titanium and TiAl6V4. Department of Physics, Anna University, Chennai 600 025, India. 2001.
- [34] Committee, A. HASM Handbook. Heat Treating. 1991;4.

- [35] P. Dearnley and T. Bell. Surface Engineering. 1985;1:203-217.
- [36] H.C. Child. Metallurgy Material Technology. 1981;13:303-309.
- [37] R. Chatterjee-Fischer. Powder Metallurgy. 1997;20:96-99.
- [38] A. Galibois, O. Boutenko, and B. Voyzelle. Acta Metallurgica. 1980;28,1753-1763.
- [39] Boroalloy Process. Process Data Sheet 4, Lindberg Heat Treating Company.
- [40] Dybkov, V. P. Growth kinetics of a chemical compound layers. Cambridge International Science Publishing. 1995.
- [41] Levine, S. R. and R. M. Caves. THERMODYNAMICS AND KINETICS OF PACK ALUMINIDE COATING FORMATION. Journal of the Electrochemical Society. 1973;120.
- [42] Hoar, T. P., and Crown, E. A. G. Mechanism and Kinetics of Chromizing of Mild Steel. Steel Institute. 1951;101
- [43] Chen, F. S. and K. L. Wang The kinetics and mechanism of multi-component diffusion on AISI 1045 steel. Surface & Coatings Technology. 1999; 115:239-248.
- [44] Titanium and Titanium Alloys – Titanium Nitride Coatings, Production and Applications. <http://www.azom.com/Details.asp?ArticleID=2620>.
- [45] Abu Sulik, S. B., M. Ohshima, et al. "Preparation of CVD diamond coatings on gamma titanium aluminide using MPECVD with various interlayers. 2008;82: 1325-1331.
- [46] De Barros, M. I. and L. Vandenbulcke "Plasma-assisted chemical vapor deposition process for depositing smooth diamond coatings on titanium alloys at moderate temperature." Diamond and Related Materials 2000;9: 1862-1866.
- [47] Delmas, M., M. Ucar, et al. MOCVD processed platinum-aluminum coatings on titanium alloys. Surface & Coatings Technology. 2004;188: 49-54.
- [48] Guo, L. A. and G. H. Chen High-quality diamond film deposition on a titanium substrate using the hot-filament chemical vapor deposition method." Diamond and Related Materials. 2007; 1530-1540.
- [49] Azevedo, A. F., E. J. Corat, et al. Wettability and corrosion tests of diamond films grown on Ti6Al4V alloy. Surface & Coatings Technology. 2005;194: 271-275.
- [50] Grogler, T., E. Zeiler, et al. CVD diamond films as protective coatings on titanium base alloys. Journal of Advanced Material. 1999;31: 8-13.

- [51] Zhou, C. G., H. B. Xu, et al. A study of aluminide coatings on TiAl alloys by the pack cementation method. *Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing*. 2003; 341: 169-173.
- [52] Cammarota, G. P., A. Casagrande, et al. Effect of Ni, Si and Cr in the structural formation of diffusion aluminide coatings on commercial-purity titanium. *Surface & Coatings Technology*. 2006;201: 230-242.
- [53] Xiang, Z. D., S. R. Rose, et al. Codeposition of Al and Si to form oxidation-resistant coatings on gamma-TiAl by the pack cementation process. *Materials Chemistry and Physics*. 2003;80: 482-489.
- [54] Cockeram, B. V. Growth and oxidation resistance of boron-modified and germanium-doped silicide diffusion coatings formed by the halide-activated pack cementation method. *Surface & Coatings Technology*. 1995;76: 20-27.
- [55] Park, Y. G., M. Y. Wey, et al. Enhanced wear and fatigue properties of Ti-6Al-4V alloy modified by plasma carburizing/CrN coating. *Journal of Materials Science-Materials in Medicine* 2007;18:925-931.
- [56] Bemporad, E., M. Sebastiani, et al. Modelling, production and characterisation of duplex coatings (HVOF and PVD) on Ti-6Al-4V substrate for specific mechanical applications. *Surface & Coatings Technology*. 2007;201: 7652-7662.
- [57] Bemporad, E., M. Sebastiani, et al. Tribological studies on PVD/HVOF duplex coatings on Ti6Al4V substrate. *Surface & Coatings Technology*. 2008;203: 566-571.
- [58] Li, C., M. S. Li, et al. Improving the surface hardness and wear resistance of Ti₃SiC₂ by boronizing treatment. *Surface & Coatings Technology*. (2007);201:6005-6011.
- [59] Selvan, J. S., K. Subramanian, et al. Laser boronising of Ti-6Al-4V as a result of laser alloying with pre-placed BN. DOE Panel on Time-Dependent Interfacial Decohesion, Great Oaks Landing, Maryland, Elsevier Science Sa. 1997.
- [60] Reis, D. A. P., C. M. Neto, et al. Effect of coating on the creep behavior of the Ti-6Al-4V alloy. *Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing* 2008;486:421-426.
- [61] Coelho, P. G., S. L. de Assis, et al. Corrosion resistance evaluation of a Ca- and P-based bioceramic thin coating in Ti-6Al-4V. *Journal of Materials Science-Materials in Medicine*. 2009;20:215-222.
- [62] Hammad, M., S. Esmaeili, et al. Surface modification of Ti-6Al-4V alloy using laser-assisted deposition of a Ti-Si compound. *Surface & Coatings Technology*. 2008;203: 1-8.
- [63] Li, Z. W., W. Gao, et al. Protection of a Ti(3)Al-Nb alloy by electro-spark deposition coating. *Scripta Materialia*. 2001:1099-1105.

- [64] E.U.I.T.I.ZCalidad Superficial: Rugosidad.Tecnología Mecánica II. 2002-2003).
- [65] Villagarcía, T. Análisis de la Varianza. Estadística II. Universidad Carlos III de Madrid. 2009; 11-40.
- [66] Porosity and sorption behavior. Types of porosity.
www.staff.ncl.ac.uk/a.j.fletcher/pics.
- [67] Fco. J. Alonso Rodríguez. Propiedades físicas: densidad y porosidad. Departamento de Geología (Petrología y Geoquímica). Universidad de Oviedo. 2006.
- [68] Nishant M. Tikekar, K.S. Ravi Chandran and Anthony Sanders Nature of growth of dual titanium boride layers with nanostructured titanium boride whiskers on the surface of titanium. University of UTA. 2007.
- [69] Schutze, M., G. Schumacher, et al. The halogen effect in the oxidation of intermetallic titanium aluminides. International Symposium on Oxidation and Corrosion of Advanced Materials and Related Phenomena, Sendai, Japan, Pergamon-Elsevier Science Ltd. 2000.
- [70] Conversión de %wt a %at.
<http://oregonstate.edu/instruct/engr321/Homework/HomeworkF04/HW3.html>